



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Experimentelle Untersuchung der bipolaren Diffusionsbeladung von
Aerosolen mit Weichröntgenstrahlung sowie der
Nanopartikelbildung unter Weichröntgenstrahlung

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer.nat.)

Verfasser:	Peter Kallinger
Matrikel-Nummer:	0306257
Studienrichtung (lt. Studienblatt):	411 Diplomstudium Physik UniStG
Betreuer:	Ao. Univ.-Prof. Dr. Wladyslaw Szymanski

Wien, im Oktober 2010

«Die Erde schenkt uns mehr Selbsterkenntnis als alle Bücher, weil sie uns Widerstand leistet. Und nur im Kampf findet der Mensch zu sich selber. Aber er braucht dazu ein Werkzeug, einen Hobel, einen Pflug. Der Bauer ringt in zäher Arbeit der Erde immer wieder eines ihrer Geheimnisse ab, und die Wahrheiten, die er ausgräbt, sind allgültig.»

Antoine de Saint-Exupéry

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	7
2	Einleitung	9
3	Theorie der bipolaren Diffusionsbeladung von Aerosolteilchen	13
3.1	Ladungsgleichgewicht: Boltzmann-Verteilung	13
3.2	Stationäre Ladungsverteilung nach Fuchs	16
3.3	Wiedensohler-Approximation	22
3.4	Nt-Produkt	23
4	Elektrostatische Aerosolbeladung mittels Weichröntgenstrahlung in der Literatur	25
4.1	Shimada <i>et al.</i> (2002)	26
4.2	Yun <i>et al.</i> (2009)	29
5	Der Weichröntgen-Charger	33
6	Experimentelle Methoden und verwendete Geräte	39
6.1	Differenzieller Mobilitätsanalysator (DMA)	39
6.2	Kondensationspartikelzähler (CPC)	42
6.3	Faraday-Cup-Elektrometer (FCE)	43
6.4	Elektrischer Aerosoldetektor (EAD)	43
6.5	Elektrostatischer Abscheider (ESP)	43
6.6	Collison-Zerstäuber	44
6.7	Diffusionstrockner	46
6.8	Elektrospray	46
7	Elektrostatisches Mobilitätsspektrum der im Weichröntgen-Charger erzeugten Ionen	47
7.1	Experimentelles Setup	47

7.2	Ergebnisse	48
8	Nanopartikelbildung unter Weichröntgenstrahlung	57
8.1	Zusammenhang zwischen Partikelbildung und relativer Luftfeuchtigkeit	58
8.2	Größe und elektrostatische Ladung der gebildeten Nanopartikel	60
8.3	Partikelbildung bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit und Flussrate durch den Charger	64
8.4	Messung des Größenspektrums der gebildeten Partikel mit einem DMA	65
8.5	Partikelbildung in Luft mit Acetondampf	71
8.6	Zeitverhalten und Materialabhängigkeit der Partikelbildung	73
9	Partikelbeladung mit Weichröntgenstrahlung	77
9.1	Messungen mit monodispersen Aerosolen	78
9.2	Messungen mit einem Nano-DMA	84
9.3	Messungen mit einem polydispersen Aerosol	88
10	Zusammenfassung und Ausblick	91
10.1	Ionenspektrum	91
10.2	Partikelbildung	92
10.3	Partikelbeladung	93
10.4	Ausblick	94
11	Abstract	95
12	Glossar	97
	Literaturverzeichnis	101
	Abbildungsverzeichnis	107
	Tabellenverzeichnis	111
	Lebenslauf	113

1 Vorwort

Diese Diplomarbeit bildet nun also den Schlussstein meines derzeitigen Studiums. Voll Freude erwarte ich das nun schon greifbar gewordene Ende.

Doch ohne die Hilfe vieler würde ich hier nicht stehen. Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir all dies ermöglicht haben und mir stets liebevoll zur Seite standen. Ich möchte dafür danken, dass ich die Möglichkeit bekommen habe, an der Universität Wien studieren zu dürfen. Auch allen anderen, die mir dieses Studium ermöglicht haben, mir während des Studiums beigestanden sind und mir Mut zum Durchhalten zugesprochen haben, möchte ich hier meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

Ich möchte mich dafür bedanken, dass ich diese Diplomarbeit schreiben durfte. Mein größter Dank gilt hierbei Prof. Wladyslaw Szymanski, der mich als seinen Diplomanden aufgenommen und mich, ich möchte sagen, väterlich betreut hat. Vor allem die experimentelle Arbeit hat mir große Freude gemacht. Dadurch bekam ich einen sehr großen Respekt vor allen naturwissenschaftlichen Erkenntnissen. Nun habe ich eine leise Ahnung davon, wie mühsam diese der Natur abgerungen werden müssen. Allzu oft sind wir versucht, leichtfertig damit umzugehen und sie als Selbstverständlichkeit anzunehmen. Dabei übersehen wir gerne die Menschen, die dahinter stehen, und welch hohen Preis sie oft dafür bezahlt haben.

Bei der gesamten Aerosolgruppe unserer Fakultät möchte ich mich für die freundliche Aufnahme und Unterstützung bedanken, besonders bei Anne Maißer und Gerhard Steiner, mit denen ich gemeinsam einige Messungen für diese Arbeit durchführen durfte. Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der mechanischen Werkstätte für ihre Dienste und fachkundige Unterstützung.

Altes vergeht, um Neuem zu weichen. Doch jede erworbene Fähigkeit bringt auch Verantwortung mit sich. Ich hoffe, diese Pflichten treu erfüllen zu können und bitte darum, mir dabei zu helfen.

Wien, im Oktober 2010

Peter Kallinger

2 Einleitung

Die Untersuchung von Aerosolen hat sich heute zu einem wichtigen Forschungsfeld entwickelt. Heutzutage sind Aerosole in vielen Bereichen von Interesse, vor allem in der Medizin (z.B.: Feinstaubbelastung, Diagnostik, Verabreichung von Medikamenten durch Inhalation, etc.), der Industrie (z.B.: Nanotechnologie, Biotechnologie, Partikelsynthese, Luftfilterung, etc.) sowie bei der Untersuchung atmosphärischer Vorgänge. [38, 42]

Unter einem Aerosol versteht man eine stabile Dispersion von festen oder flüssigen Partikeln in einem Gas, d. h. das Gas ist mit den Partikeln durchmischt. Der Größenbereich der Partikel liegt zwischen 1 nm und 100 μm . Diese Grenzen sind jedoch eher als Richtwerte zu verstehen, da keine klare Abgrenzung getroffen werden kann. An der Untergrenze betrifft dies den Übergang vom Molekül zum Partikel, an der Obergrenze den Übergang von einer stabilen zu einer instabilen Dispersion aufgrund der raschen Sedimentation von großen Partikeln. Die geläufigsten Parameter zur Messung von Aerosolen sind die Größe bzw. die Größenverteilung der Partikel sowie deren Konzentration. Letztere wird meistens als Anzahlkonzentration (Anzahl der Partikel pro Volumseinheit) oder Massenkonzentration (Summe der Masse der Partikel pro Volumseinheit) gemessen. Teilweise werden jedoch auch die Längenkonzentration (Summe der Durchmesser der Partikel pro Volumseinheit), Oberflächenkonzentration (Summe der Oberflächen der Partikel pro Volumseinheit) oder Volumenkonzentration (Summe der Volumina der Partikel pro Volumseinheit) gemessen.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Untersuchung von Nanopartikeln (Partikel kleiner als 100 nm) ist die wohldefinierte elektrostatische Beladung. Vor allem für die Arbeit mit einem differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA), einem häufig verwendeten Instrument in der Aerosolphysik, ist es von großer Wichtigkeit, die Ladungsverteilung des zu untersuchenden Aerosols genau zu kennen.

Die dafür am häufigsten eingesetzte Methode ist die bipolare Diffusionsbeladung. Dabei werden die Nanopartikel kurzfristig einer Atmosphäre mit hoher Ionenkon-

2 Einleitung

zentration (Ionen beider Polaritäten) ausgesetzt. Durch die thermische Bewegung der Ionen kommt es zu Zusammenstößen mit den Nanopartikeln, wodurch diese elektrostatisch beladen werden. Zur Erzeugung der bipolaren Ionen werden in den meisten Fällen α - oder β -Strahler verwendet, z.B.: ^{85}Kr , ^{241}Am oder ^{210}Po . Diese weit verbreitete Methode hat die Vorteile einer sehr einfachen Funktionalität (man braucht im Wesentlichen nur eine radioaktive Quelle in einen Behälter legen und das zu beladende Aerosol hindurch leiten) und eines gut bekannten, experimentell bestätigten Ladungsgleichgewichtes (Stationäre Ladungsverteilung nach Fuchs). Ein Nachteil der Verwendung von radioaktiven Quellen ist, dass das radioaktive Präparat entsprechend dem Zerfallsgesetz zerfällt und die Strahlung daher weder reguliert noch aus- oder eingeschaltet werden kann. Daraus ergibt sich ein erhöhter Sicherheitsaufwand bei Transport, Lagerung sowie Ein- und Ausbau. Außerdem müssen die Quellen bei Verwendung von radioaktiven Isotopen mit kurzer Lebensdauer wie ^{210}Po (138 Tage Halbwertszeit) öfters gewechselt werden. Das ebenfalls häufig verwendete ^{241}Am hat diesen Nachteil nicht (432 Jahre Halbwertszeit), aber dafür zusätzlich zur leicht abschirmbaren α -Strahlung noch eine Rest- γ -Aktivität. Des Weiteren ist die Ladungseffizienz bei kleinen Partikeln sehr gering. Für Partikel mit 5 nm Durchmesser ist die Ladungswahrscheinlichkeit für einfach positiv geladene Partikel 1,9 % und für einfach negativ geladene Partikel 2,2 %.

Aus diesen Gründen wird laufend nach einer alternativen Beladungsmethode gesucht, die im Idealfall sicher ist, einfach zu handhaben und eine hohe Effizienz, bei einer wohl definierten Ladungsverteilung hat.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung der bipolaren Diffusionsbeladung von Aerosolen mittels Weichröntgenstrahlung. Der Vorteil dieser Methode liegt in der höheren Sicherheit, da die Röntgengeräte jederzeit abgeschaltet werden können. Die verwendete Röntgenstrahlung ist so weich (max. 9,5 keV), dass diese bereits durch eine 0,5 mm dicke Aluminiumplatte ausreichend abgeschirmt wird. Die Untersuchung beschränkt sich dabei im Rahmen dieser Arbeit auf einen Vergleich zwischen der Partikelbeladung durch Weichröntgenstrahlung und der Partikelbeladung durch eine radioaktive Quelle.

Bereits zu Beginn der experimentellen Arbeiten wurde jedoch ein Phänomen entdeckt: die Bildung größtenteils neutraler, stabiler Nanopartikel durch den Einfluss der Weichröntgenstrahlung. Selbstverständlich wurde auf die Untersuchung dieser Partikelbildung ein großes Augenmerk gelegt, welche ebenfalls einen Teil der vorliegenden Arbeit bildet.

In einem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Modelle zur Berechnung der Ladungswahrscheinlichkeit behandelt und in einem weiteren wird auf die vorhandene Literatur zum Thema der Aerosolbeladung mittels Weichröntgenstrahlung eingegangen. Außerdem werden Messergebnisse des Mobilitätsspektrums der unter Weichröntgenstrahlung erzeugten Ionen vorgestellt.

Die Beladung von Aerosolen ist, wie oben erwähnt, ein Feld reger Forschungstätigkeit (z.B. [10, 13, 22, 25, 26, 32, 33, 39, 41, 47]). Die Verwendung von Weichröntgenstrahlung stellt eine von vielen Methoden dar. Seit einigen Monaten werden solche Geräte auch kommerziell vertrieben.¹ Wie diese Diplomarbeit jedoch zeigt, gilt es aber erst noch eine Reihe von Fragen zu beantworten, ehe diese Art der Aerosolbeladung bedenkenlos eingesetzt werden kann.

¹HCT, Korea; TSI, USA

3 Theorie der bipolaren Diffusionsbeladung von Aerosolteilchen

In einem Gas befindet sich grundsätzlich immer ein gewisser Anteil von Ionen, verursacht durch kosmische Strahlung sowie durch ionisierende Strahlung von Materialien aus der Umgebung. Aufgrund der thermischen Bewegung (Diffusion) der Ionen kommt es zu Zusammenstößen zwischen den Ionen und den Aerosolpartikeln. Dadurch überträgt sich die elektrische Ladung der Ionen auf die Partikel. Ist ein Aerosol über eine gewisse Zeit einer ausreichenden Ionenkonzentration ausgesetzt, kommt es zu einem Ladungsgleichgewichtszustand. Da das Erreichen des Gleichgewichtszustandes von der Ionenkonzentration abhängt und diese in der natürlichen Atmosphäre relativ niedrig ist (200 bis 3000 Ionen/cm³ [37]), wird die Ionenkonzentration meist künstlich erhöht, z.B. durch ionisierende Strahlung oder elektrische Entladungen. Man unterscheidet zwischen einer unipolaren (alle Ionen haben dieselbe Polarität) und einer bipolaren (durch Ionen beider Polaritäten) Diffusionsbeladung. Im Folgenden werden die wichtigsten theoretischen Beschreibungen der Ladungsverteilung von Aerosolen durch eine bipolare Diffusionsbeladung behandelt.

3.1 Ladungsgleichgewicht: Boltzmann-Verteilung¹

Keefe *et al.* [18] publizierten 1959 eine Berechnung des Ladungsgleichgewichtes auf Basis der Boltzmann-Verteilung. Dieses Berechnungsmodell stimmt für Temperaturen nahe Raumtemperatur in einem Größenbereich des Partikeldurchmessers von 50 nm bis wenigstens 2 μ m mit den experimentellen Messungen gut überein.

¹Zitiert nach P. C. Reist, *Aerosol Science and Technology* [37]

3 Theorie der bipolaren Diffusionsbeladung von Aerosolteilchen

Die Boltzmann-Verteilung gibt an, dass die Anzahlkonzentration von Partikeln mit einer Energie E gegeben ist durch

$$c(E) = A \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (3.1)$$

wobei A eine Normierungskonstante, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist. Für ein kugelförmiges Partikel mit einem Durchmesser d , das n Elementarladungen trägt, ist die Energie

$$E = E_0 + \frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d}, \quad (3.2)$$

wobei E_0 die Energie des ungeladenen Partikels ist und e die Elementarladung. Setzt man nun diese Energie in Gleichung 3.1 ein, erhält man

$$c_n = c_0 \exp\left(-\frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d k T}\right), \quad (3.3)$$

wobei

$$c_0 = A \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (3.4)$$

die Anzahlkonzentration der neutralen Partikel ist. Die Konzentrationen c_n sind unabhängig von der Polarität, das heißt die Konzentration von n -fach positiv geladenen Partikeln ist jeweils gleich groß wie die von n -fach negativ geladenen Partikeln. c_n ist aber nur die Konzentration einer Polarität, die Konzentration n -fach geladener Partikel beider Polaritäten ist $2c_n$. Somit ist auch die Summe der Konzentrationen aller positiv geladenen Partikel c_+ gleich der Summe der Konzentrationen aller negativ geladenen Partikel c_- und ergibt sich zu

$$c_+ = c_- = \sum_{n=1}^{\infty} c_n. \quad (3.5)$$

Die Gesamtkonzentration aller Partikel ist

$$c_T = c_0 + c_+ + c_- = c_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} c_n. \quad (3.6)$$

Daraus ergibt sich der relative Anteil von n -fach geladenen Partikeln einer Polarität

$f(n)$ zu

$$f(n) = \frac{c_n}{c_T} = \frac{c_0 \exp[-n^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 dkT)]}{c_0 + \sum_{n=1}^{\infty} 2c_0 \exp[-n^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 dkT)]} \quad (3.7)$$

oder

$$f(n) = \frac{\exp[-n^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 dkT)]}{\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp[-n^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 dkT)]} . \quad (3.8)$$

Substituiert man $y = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 dkT}$, erhält man

$$\frac{c_+}{c_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 y) \quad (3.9)$$

Für y kleiner als 1 (bei Standardtemperatur ist dies der Fall für Partikel mit einem Durchmesser größer als 60 nm) gilt:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 y) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\pi}{y}} - 1 \right) \quad (3.10)$$

Daher ergibt sich der Anteil an neutralen Partikeln

$$f(0) = \frac{c_0}{c_T} = \frac{c_0}{c_0 + 2c_+} = \sqrt{\frac{y}{\pi}} \quad (3.11)$$

das heißt, die Gesamtkonzentration ist nun gegeben durch

$$c_T = c_0 \sqrt{\frac{\pi}{y}} = c_0 \sqrt{\frac{\pi 4\pi\epsilon_0 dkT}{e^2}} \quad (3.12)$$

Setzt man diese Beziehung nun in 3.7 ein, erhält man den Ausdruck

$$f(n) = \frac{c_n}{c_T} = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 dkT \pi}} \exp\left(-\frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 dkT}\right), \quad (3.13)$$

mit dem die Ladungswahrscheinlichkeiten sehr leicht berechnet werden können.

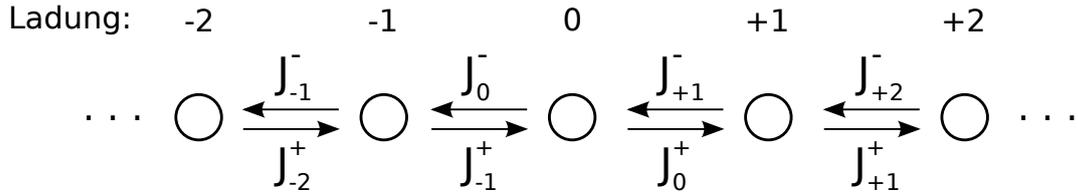


Abbildung 3.1: Ladungsbilanz eines monodispersen Aerosols, wobei hier J^\pm die Ströme der Partikel darstellen, die ihren Ladungszustand ändern. J_{-2}^+ ist also die Anzahl der -2 -fach geladenen Partikel, die in einer Zeiteinheit ein positives Ion aufnehmen und daher zu einem -1 -fach geladenen Partikel werden.

3.2 Stationäre Ladungsverteilung nach Fuchs²

Die von N. A. Fuchs 1963 publizierte Theorie [7] behandelt die Ladungsverteilung eines Aerosols in einer symmetrischen bipolaren Ionenatmosphäre als einen stationären Zustand. Ein z.B. einfach positiv geladenes Partikel entsteht dadurch, dass sich an ein neutrales Partikel ein positives Ion anlagert oder an ein zweifach positiv geladenes Partikel ein negatives Ion. Somit ergibt sich eine Ladungsbilanz wie sie in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Wird das System für eine ausreichend lange Zeit sich selbst überlassen, so stellt sich ein stationärer Zustand ein, wobei

$$J_i^+ = J_{i+1}^- \quad \forall i$$

und daher N_i zeitlich konstant $\forall i$.

Fuchs kritisierte die Verwendung der Boltzmann-Verteilung zur Beschreibung der Ladungsverteilung, da diese ein Gleichgewicht annimmt und keinen stationären Zustand. Dies wäre für ihn gerechtfertigt, wenn die von einem Partikel eingefangenen Ionen von diesem wieder als Ionen emittiert würden. Tatsächlich verlassen sie das Partikel aber als neutrale Moleküle und hinterlassen die Ladung am Partikel.

Die Ionenströme zu den Partikeln kommen durch die Diffusion und die elektrostatischen Kräfte zustande, wobei hier sowohl Coulomb- als auch Bildladungskräfte berücksichtigt werden. Bei Partikeln, deren Durchmesser in der Größenordnung der freien Weglänge der Ionen liegt bzw. kleiner als diese ist, reicht allerdings eine Betrachtung dieser Ströme in einem Kontinuum allein nicht aus. Fuchs verwendete daher die Methode der limitierenden Kugel (limiting sphere). Bei diesem Modell handelt es sich um eine gedachte konzentrische Kugel um das Partikel. Auf alle

²Zitiert nach Fuchs (1963) [7] und Reischl et.al (1996) [34]

Prozesse außerhalb der Kugel wird das Kontinuum-Modell (Diffusion) angewandt, während die Prozesse im Inneren so behandelt werden, als würden sie im Vakuum ablaufen. Der Radius einer limitierenden Kugel ist dabei der Partikelradius, vergrößert um die mittlere freie Weglänge der Ionen.

Außerhalb der limitierenden Kugel (Kontinuum)

Fuchs geht von folgender Differentialgleichung aus:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{2D}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + B \frac{\partial}{\partial r} [r^2 n F(r)] \quad (3.14)$$

Diese Gleichung beschreibt die Diffusion eines gasförmigen Ions zu einem kugelförmigen Partikel ohne äußere Felder. Dabei ist n die Ionenkonzentration, t die Zeit, D der Diffusionskoeffizient der Ionen, r der Abstand von der Mitte des Partikels, B die mechanische Mobilität der Ionen und F die elektrostatische Kraft auf die Ionen.

Bei dieser Betrachtung wird die Diffusion der Partikel vernachlässigt. Außerdem ändert sich die elektrostatische Kraft bei jedem Auftreffen eines Ions auf das betrachtete Partikel sprunghaft, weshalb obige Gleichung nur zwischen zwei solcher Auftreffen gilt. Es wird daher die Bedingung für die Gültigkeit der Theorie angegeben, dass die Wahrscheinlichkeit sehr gering ist, dass bei einem Zusammenstoß von einem Ion mit einem Partikel sich ein weiteres Ion im Abstand von einer Größenordnung eines Partikeldurchmessers befindet.

Des Weiteren nimmt Fuchs an, dass $\partial n / \partial t = 0$, also dass die Ionenkonzentration zeitlich konstant bleibt, wodurch sich ein konstanter Ionenstrom zu

$$I_c = 4\pi r^2 \left(D \frac{dn(r)}{dr} - BF(r)n(r) \right) \quad (3.15)$$

ergibt. Damit kann die Ionenkonzentration in Abhängigkeit vom Abstand zum Partikel als

$$n(r) = \exp \left[-\frac{\phi(r)}{kT} \right] \left\{ n_0 + \frac{I_c}{4\pi D} \int_{\infty}^r \frac{1}{\rho^2} \exp \left[\frac{\phi(\rho)}{kT} \right] d\rho \right\} \quad (3.16)$$

geschrieben werden, wobei hier mit $1/kT = B/D$ substituiert wurde (k ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur) und $n_0 = n(r \rightarrow \infty)$. Die potenzielle

Energie der Ionen ist

$$\phi(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{i}{r} - K \frac{a^3}{2r^2(r^2 - a^2)} \right\}, \quad (3.17)$$

wobei a der Partikelradius, e die Elementarladung und i die Anzahl der Ladungen auf dem Partikel ist. i ist positiv, wenn das Ion und das Partikel mit der gleichen Polarität geladen sind. $K = 1$ für ein perfekt leitendes Partikel.

Innerhalb der limitierenden Kugel

Aus geometrischen Gründen [46] ist der Radius der limitierenden Kugel gegeben durch

$$\delta^{\pm} = \frac{a^3}{\lambda^{\pm 2}} \left[\frac{1}{5} \left(1 + \frac{\lambda^{\pm}}{a} \right)^5 - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\lambda^{\pm 2}}{a^2} \right) \left(1 + \frac{\lambda^{\pm}}{a} \right)^3 + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda^{\pm 2}}{a^2} \right)^{5/2} \right], \quad (3.18)$$

wobei λ^{\pm} die mittlere freie Weglänge eines positiven/negativen Ions ist.

Der Ionenfluss zum Partikel ist

$$I_k = 4\pi\delta^2 \left(\frac{n(\delta)\bar{c}}{4} \right) \alpha, \quad (3.19)$$

wobei $n(\delta)$ die Ionenkonzentration an der Oberfläche der limitierenden Kugel und $n(\delta)\bar{c}/4$ der Ionenfluss pro Zeiteinheit durch ein Flächenelement in die limitierende Kugel ist (\bar{c} ist die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ionen). Die Kollisionswahrscheinlichkeit α gibt an, welcher Anteil der Ionen, die in die limitierende Kugel eindringen, mit dem Partikel kollidieren. Ohne Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte, ist aufgrund der Geometrie

$$\alpha_{\text{geometrisch}} = \left(\frac{a}{\delta} \right)^2. \quad (3.20)$$

Berücksichtigt man die elektrostatischen Kräfte ist im Fall einer Anziehung

$$\alpha_{\text{anziehend}} > \alpha_{\text{geometrisch}}$$

und bei einer Abstoßung

$$\alpha_{\text{abstoßend}} < \alpha_{\text{geometrisch}}.$$

Um α zu berechnen, bediente sich Fuchs der Publikation von Natanson [30]. Es wird ein kritischer Orbit mit einer minimalen apsidialen Distanz $(r_a)_{min}$ und einem dazugehörigen Impaktparameter b_{min} eingeführt, wobei

$$b^2 = r_a^2 \left\{ 1 + \frac{2}{3kT} [\phi(\delta) - \phi(r_a)] \right\}. \quad (3.21)$$

Ionen mit einem Impaktparameter $b \leq b_{min}$ treffen auf das Partikel auf, während Ionen mit $b > b_{min}$ die limitierende Kugel wieder ohne Zusammenstoß mit dem Partikel verlassen. Die Kollisionswahrscheinlichkeit ist dann gegeben durch

$$\alpha = \left(\frac{b_{min}}{\delta} \right)^2. \quad (3.22)$$

Das Minimum muss numerisch im Bereich $a < r_a \leq \delta$ bestimmt werden. Fuchs verwendete $\alpha = 1$, wenn die Ladung von Partikel und Ion unterschiedliche Vorzeichen haben. Hoppel und Frick [14] haben angemerkt, dass diese Annahme nicht korrekt ist³. Sie haben die α -Parameter neu berechnet und Unterschiede für Partikel kleiner als etwa 10 nm festgestellt.

Kombinationskoeffizienten

Da die Ionenströme innerhalb und außerhalb der limitierenden Kugel an ihrer Oberfläche gleich sein müssen, ist $I_k(\delta) = I_c(\delta) = I$, und durch Gleichsetzen von I in 3.19 und 3.16 ergibt sich

$$n(\delta) = \frac{n_0 \exp \left[-\frac{\phi(\delta)}{kT} \right]}{1 - \exp \left[-\frac{\phi(\delta)}{kT} \right] \frac{\alpha \bar{c} \delta^2}{4D} \int_{\infty}^{\delta} \frac{1}{\rho^2} \exp \left[\frac{\phi(\delta)}{kT} \right] d\rho} \quad (3.23)$$

Durch Einsetzen in Formel 3.19 und Substitution von $x = \delta/\rho$ ergeben sich die

³Auch bei einem anziehenden Potential können Ionen, die mit genügend hoher kinetische Energie in die limitierende Kugel eintreten und diese wieder verlassen, ohne mit dem Partikel zusammengetroffen zu sein.

Kombinationskoeffizienten zu

$$\eta_i^\pm = \frac{I_i^\pm}{n_0} = \frac{\pi(\delta^\pm)^2 \bar{c}^\pm \alpha_i^\pm \exp\left[-\frac{\phi_i(\delta^\pm)}{kT}\right]}{1 + \exp\left[-\frac{\phi_i(\delta^\pm)}{kT}\right] \frac{\alpha_i^\pm \bar{c}^\pm (\delta^\pm)^2}{4D^\pm} \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi_i(\delta/x)}{kT}\right] dx}, \quad (3.24)$$

wobei i positiv, ist wenn die Ladung von Ion und Partikel die gleiche Polarität haben.

Ladungswahrscheinlichkeit

Die Ladungsbilanz eines monodispersen Aerosols kann wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{dN_p^\pm}{dt} = \eta 2_{p-1}^\pm n^\pm N_{p-1}^\pm + \eta 1_{p+1}^\mp n^\mp N_{p+1}^\pm - \eta 2_p^\pm n^\pm N_p^\pm - \eta 1_p^\mp n^\mp N_p^\pm \quad (3.25)$$

(siehe auch Abbildung 3.1), wobei N_p^\pm die Anzahlkonzentration von p -fach positiv/negativ geladenen Partikeln, $\eta 2_p^\pm$ der Kombinationskoeffizient von p -fach positiv/negativ geladenen Partikeln mit Ionen derselben Polarität, $\eta 1_p^\mp$ der Kombinationskoeffizient von p -fach positiv/negativ geladenen Partikeln mit Ionen verschiedener Polarität und n^\pm die Anzahlkonzentration der positiven/negativen Ionen ist.

Unter stationären Bedingungen ist $\frac{dN_p^\pm}{dt} = 0$, wodurch sich obige Gleichung entkoppeln lässt und folgende Beziehung ergibt:

$$\frac{N_p^\pm}{N_{p-1}^\pm} = \frac{n^\pm}{n^\mp} \frac{\eta 2_{p-1}^\pm}{\eta 1_p^\mp + \eta 2_p^\pm \frac{n^\pm}{n^\mp} - \eta 1_{p+1}^\mp \frac{N_{p+1}^\pm}{N_p^\pm}} =: A_p^\pm, \quad (3.26)$$

wobei A_p^\pm auch rekursiv geschrieben werden kann als

$$A_p^\pm = \frac{n^\pm}{n^\mp} \frac{\eta 2_{p-1}^\pm}{\eta 1_p^\mp + \eta 2_p^\pm \frac{n^\pm}{n^\mp} - \eta 1_{p+1}^\mp A_{p+1}^\pm} \quad (3.27)$$

und damit folgt, dass

$$\frac{N_p^\pm}{N_0} = \frac{N_1^\pm}{N_0} \frac{N_2^\pm}{N_1^\pm} \cdots \frac{N_p^\pm}{N_{p-1}^\pm} = \prod_{j=1}^p A_j^\pm \quad (3.28)$$

oder

$$N_p^\pm = N_0 \prod_{j=1}^p A_j^\pm \quad (3.29)$$

Da man für die Berechnung von A_p^\pm den Wert von A_{p+1}^\pm benötigt, muss für eine Lösung der Gleichung angenommen werden, dass es eine maximale Beladung m gibt und die Konzentrationen von Partikeln mit höherer Beladung vernachlässigt werden können, also dass $N_j^\pm = A_j^\pm = 0 \forall j \geq m + 1$. Damit erhält man nun die gesamte Anzahlkonzentration der Partikel

$$N = N_0 + \sum_{k=1}^m (N_k^- + N_k^+) \quad (3.30)$$

Somit ergibt sich der relative Anteil von p -fach positiv/negativ geladenen Partikeln zu

$$f_p^\pm := \frac{N_p^\pm}{N} = \frac{\prod_{j=1}^p A_j^\pm}{1 + \sum_{k=1}^m \left(\prod_{j=1}^k A_j^- + \prod_{j=1}^k A_j^+ \right)} \quad (3.31)$$

und der relative Anteil ungeladener Partikel zu

$$f_0 := \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + \sum_{k=1}^m \left(\prod_{j=1}^k A_j^- + \prod_{j=1}^k A_j^+ \right)} \quad (3.32)$$

Die Fuchstheorie stimmt mit den experimentellen Daten sehr gut überein [1, 15, 34, 36, 44].

Zur Berechnung der Ladungswahrscheinlichkeiten werden 5 Parameter der Ionen benötigt: elektrostatische Mobilität, Masse, Diffusionskoeffizient, mittlere thermische Geschwindigkeit sowie die mittlere freie Weglänge. Von diesen Parametern sind jedoch nur zwei unabhängig. Meistens geht man von der Mobilität und Masse aus und berechnet sich die restlichen Größen daraus.

Die mittlere thermische Geschwindigkeit berechnet sich zu (z.B. [19]):

$$\bar{c}^\pm = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^\pm}}, \quad (3.33)$$

wobei hier für m^\pm die Masse der positiven/negativen Ionen einzusetzen ist.

Der Diffusionskoeffizient ist nach der Einstein-Relation [6]

$$D^\pm = \frac{kT Z^\pm}{e}, \quad (3.34)$$

wobei Z die elektrostatische Mobilität ist.

Die freie Weglänge ist [19]

$$\lambda^\pm = \frac{16\sqrt{2} D^\pm}{3\pi \bar{c}^\pm} \sqrt{\frac{M}{M + m^\pm}}, \quad (3.35)$$

wobei M die mittlere Masse der neutralen Gasmoleküle ist.

3.3 Wiedensohler-Approximation⁴

Die Fuchs-Theorie bietet eine gute Beschreibung der Ladungsverteilung, hat aber den Nachteil, dass die Rechnung numerisch gelöst werden muss. Aus diesem Grund publizierte A. Wiedensohler [43] eine schnell zu lösende, empirische Approximation der Ladungsverteilung von Aerosolen in einer bipolaren Ionenatmosphäre für einen Größenbereich von 1 - 1000 nm.

Für die Berechnung der Fraktion von Partikeln mit drei oder mehr Ladungsträgern verwendet Wiedensohler eine Formel von R. Gunn [8]. (Die Theorie von Gunn ist zwar analytisch lösbar, stimmt aber für Partikeldurchmesser im Bereich der freien Weglänge und darunter nicht mehr mit den experimentellen Untersuchungen überein.) Der relative Anteil von ≥ 3 fach geladenen Partikeln berechnet sich zu

$$f(N) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2 \epsilon_0 D_p kT}} \exp \frac{- \left[N - \frac{2\pi \epsilon_0 D_p kT}{e^2} \ln \left(\frac{c_{NI+} Z_{I+}}{c_{NI-} Z_{I-}} \right) \right]^2}{2 \frac{2\pi \epsilon_0 D_p kT}{e^2}}, \quad (3.36)$$

wobei N die Anzahl der Elementarladungen auf einem Partikel ist, e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, D_p der Partikeldurchmesser, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, $c_{I\pm}$ die Ionenkonzentration und $Z_{I\pm}$ die Ionenmobilität ist. Wiedensohler nimmt dabei die Konzentration von positiven und negativen Ionen als gleich an und Z_{I+}/Z_{I-} mit 0,875 [45].

Die Fraktion von Partikeln mit $-2 \leq N \leq 2$ wird mit folgender Formel

⁴Zitiert nach Wiedensohler (1988) [43]

Tabelle 3.1: Approximationskoeffizienten $a_i(N)$

$a_i(N)$	N				
	-2	-1	0	1	2
a_0	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2,3484	-44,4756
a_1	35,9044	0,6175	-0,1014	0,6044	79,3772
a_2	-21,4608	0,6201	0,3073	0,4800	-62,8900
a_3	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
a_4	-1,3088	-0,1260	0,1023	-0,1544	-5,7480
a_5	0,1051	0,0297	-0,0105	0,0320	0,5059

berechnet:

$$f(N) = 10^{\sum_{i=0}^5 a_i(N) (\log D_p)^i}, \quad (3.37)$$

wobei der Partikeldurchmesser D_p in nm einzusetzen ist. Die Formel gilt für $-1 \leq N \leq 1$ in einem Größenbereich von $1 \text{ nm} \leq D_p \leq 1000 \text{ nm}$ und für $N = \pm 2$ im Bereich $20 \text{ nm} \leq D_p \leq 1000 \text{ nm}$. Unterhalb eines Partikeldurchmessers von 20 nm sind praktisch nur mehr neutrale und einfach geladene Partikel vorhanden. Die Approximationskoeffizienten $a_i(N)$ sind in Tabelle 3.1 angeführt.

Zur Berechnung der Näherungsformel verwendete Wiedensohler die Fuchs-Theorie mit den Ionenmobilitäten von Wiedensohler *et al.* (1986) [45], den Ionenmassen von Hussin *et al.* (1983) [15] und die Kollisionswahrscheinlichkeit α von Hoppel und Frick (1986) [14].

3.4 Nt-Produkt

Das Nt-Produkt (Ionenkonzentration * Zeit) definiert die Zeit, die ein Aerosol braucht, um bei einer gegebenen Ionenkonzentration in eine stabile Ladungsverteilung zu kommen. Die Berechnungen von Davison und Gentry [5] zeigen, dass für die Fuchs-Theorie das Nt-Produkt mindestens 10^7 Ionen*s/cm³ sein muss.

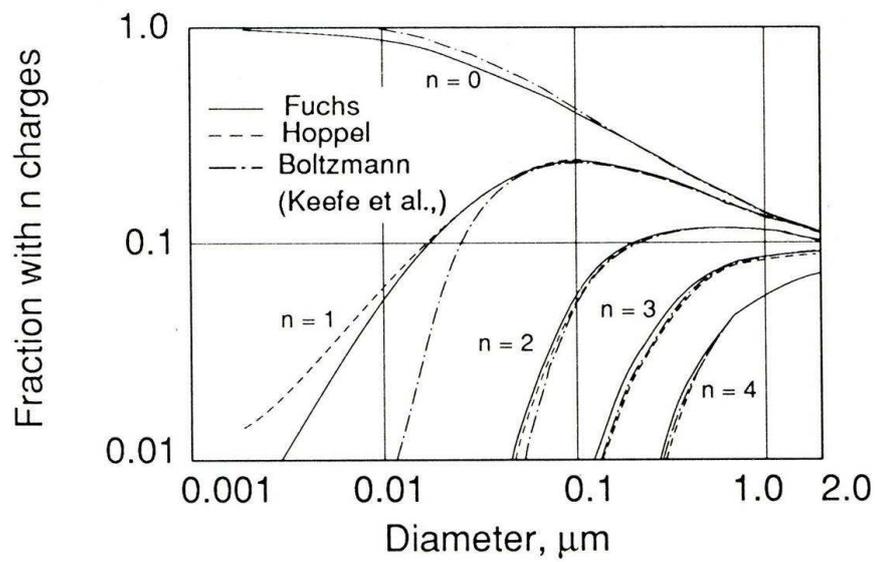


Abbildung 3.2: Vergleich der Ladungswahrscheinlichkeiten nach Boltzmann, Fuchs, sowie Hoppel und Frick (Quelle: P. C. Reist, Aerosol Science and Technology [37])

4 Elektrostatische Aerosolbeladung mittels Weichröntgenstrahlung in der Literatur

Alle mir bekannten Publikationen zur experimentellen Untersuchung der elektrostatischen Aerosolbeladung mittels Weichröntgenstrahlung stammen aus der Forschungsgruppe um Prof. Kikuo Okuyama (Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University).

Die erste Veröffentlichung erschien 2002 von Shimada *et al.* mit dem Titel „Bipolar Charging of Aerosol Nanoparticles by a Soft X-ray Photoionizer“ [39]. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass die Messungen der Ladungswahrscheinlichkeiten unter Verwendung von Weichröntgenstrahlung sowohl den theoretischen Vorhersagen entsprachen als auch mit den Messungen einer radioaktiven Quelle (^{241}Am) übereinstimmten. Außerdem wurde bei der Verwendung von Weichröntgenstrahlung eine höhere Ionendichte als bei ^{241}Am gemessen, weshalb das stationäre Ladungsgleichgewicht schneller erreicht werden konnte.

Die Arbeit von Han *et al.* (2003) „Classification of monodisperse aerosol particles using an adjustable soft X-ray charger“ [12] beschäftigt sich mit der Verwendung einer verstellbaren Weichröntgenquelle, um Mehrfachladungen im Größenbereich von 0,1 - 1 μm zu verringern. Diese konnten auf unter 5 % der einfach geladenen Partikel reduziert werden, während die Konzentration der einfach geladenen Partikel in etwa gleich blieb.

Von Han *et al.* (2003) wurde auch eine Methode zur unipolaren Diffusionsbeladung mittels Weichröntgenstrahlung entwickelt [11], auf die hier jedoch nicht näher eingegangen wird, da sich diese Diplomarbeit auf die bipolare Diffusionsbeladung beschränkt.

Die Publikation von Lee *et al.* (2005) [26] bestätigt im Wesentlichen die Messungen von Shimada *et al.* (2002) und wird daher ebenfalls nicht näher behandelt.

Yun *et al.* (2009) [47] bestätigten die Messungen ihrer Vorgänger, dass das Ladungsgleichgewicht durch Weichröntgenstrahlung gut mit dem durch eine radioaktive Quelle übereinstimmt. In dieser Publikation wird auch erstmals eine Partikelbildung unter dem Einfluss von Weichröntgenstrahlung erwähnt.

Auf zwei der oben genannten Arbeiten soll nun etwas genauer eingegangen werden, weil diese Publikationen für diese Diplomarbeit von hoher Relevanz sind.

4.1 Shimada *et al.* (2002): „Bipolar Charging of Aerosol Nanoparticles by a Soft X-ray Photoionizer“

Die Autoren verwendeten als Weichröntgenquelle einen Photoionizer L6941 (Hamamatsu Photonics, Japan) mit 9,5 kV Beschleunigungsspannung. Die Ionisationskammer, dargestellt in Abbildung 4.1, war aus Messing gefertigt, umschlossen von einem 3 mm dicken Polyvinylchlorid-Container zur Abschirmung der Strahlung. Außerdem war in der Ionisationskammer eine perforierte Platte mit 9 x 1 mm Löchern zur Gasdurchmischung angebracht. Zum Vergleich wurde eine zweite Ionisationskammer mit einer eingeklebten α -Quelle (^{241}Am , mit einer Aktivität von 3,7 MBq = 100 μCi) verwendet.

Das elektrostatische Mobilitätsspektrum der durch die Röntgenstrahlung produzierten Ionen wurde mit einem differenziellen Mobilitätsanalysator (DMA) gemessen. Als Trägergas wurde dabei sowohl gefiltertes N_2 -Gas als auch gefilterte Raumluft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50-70 % verwendet. Das gemessene Spektrum mit Raumluft ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

Der Anteil der geladenen Partikel wurde mit einem monodispersen Silber-Stickstoff-Aerosol gemessen. Dieses Aerosol wurde durch die Ionisationskammer (Weichröntgen oder radioaktiv) geleitet und anschließend durch einen elektrostatischen Plattenabscheider (ESP) in einen Kondensationskernzähler (CPC) geführt. Liegt am ESP keine Spannung an, werden vom CPC alle Partikel gezählt, unabhängig von ihrer Ladung. Wird jedoch an den ESP Hochspannung angelegt, werden die geladenen Partikel abgeschieden, und nur die ungeladenen Partikel erreichen den CPC. Aus den beiden Messwerten des CPC (bei ESP ein/aus) kann der Anteil

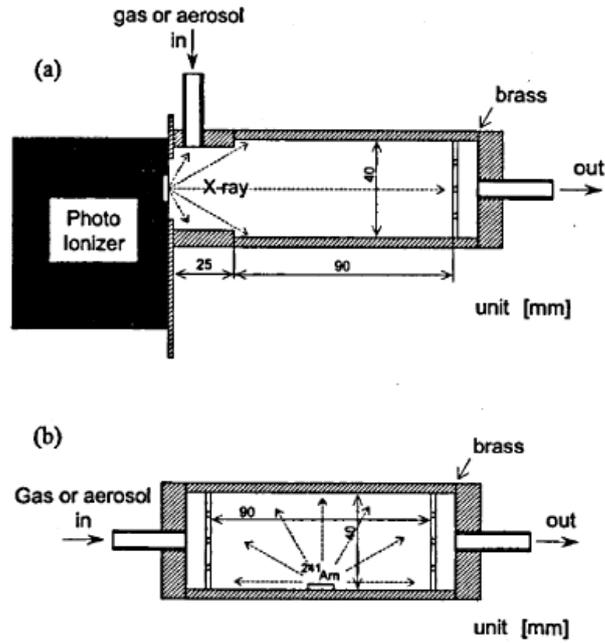


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der von Shimada *et al.* (2002) verwendeten Ionisationskammern mit Weichröntgenquelle (oben) und radioaktiver Quelle (unten) (Quelle: Shimada *et al.* 2002)

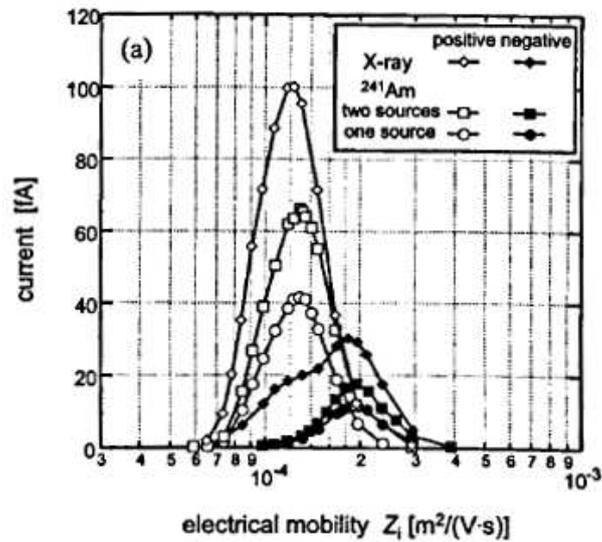


Abbildung 4.2: Elektrostatisches Mobilitätsspektrum der generierten Ionen mit gefilterter Raumluft als Trägergas (Quelle: Shimada *et al.* 2002)

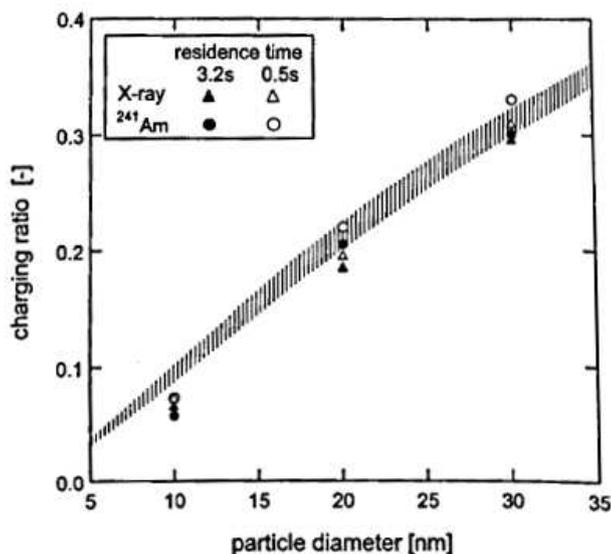


Abbildung 4.3: Messung der geladenen Fraktion von monodispersen Silberpartikeln verschiedener Größen (Quelle: Shimada *et al.* 2002)

an geladenen Partikeln berechnet werden. In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse zu dieser Messung bei unterschiedlicher Partikelgröße zu sehen. Die gemessenen Werte mit Weichröntgenstrahlung stimmen gut mit den Vergleichswerten (²⁴¹Am) überein.

In einer weiteren Messung wurde die Anwendbarkeit von Weichröntgenstrahlung als Ersatz für radioaktive Quellen in Verwendung mit einem DMA untersucht. Ein polydisperses Zinkchlorid-Luft-Aerosol wurde durch die Ionisationskammer (Weichröntgen oder radioaktiv) geleitet und anschließend in einen DMA geführt. Als Partikeldetektor am Ende des DMA diente ein CPC. Die Messergebnisse bei verschiedenen Flussraten durch die Ionisationskammer sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei Verwendung der Weichröntgen-Ionisationskammer das Maximum der detektierten Partikel früher erreicht wird als bei ²⁴¹Am. Shimada *et al.* führen das auf die höhere Ionenkonzentration in der Weichröntgen-Ionisationskammer zurück. Ansonsten sind die beiden Ionisationsmethoden aber miteinander vergleichbar. Der Abfall der Konzentrationen bei längerer Aufenthaltsdauer in der Ionisationskammer wird auf Diffusionsverluste zurückgeführt. Die Diffusion ist jedoch bei kleineren Partikeln stärker als bei größeren und doch wird der gemessene Abfall der Partikelkonzentration bei kleineren Partikeln flacher. Diese Abnahme ist daher durch Diffusion allein nicht zu erklären.

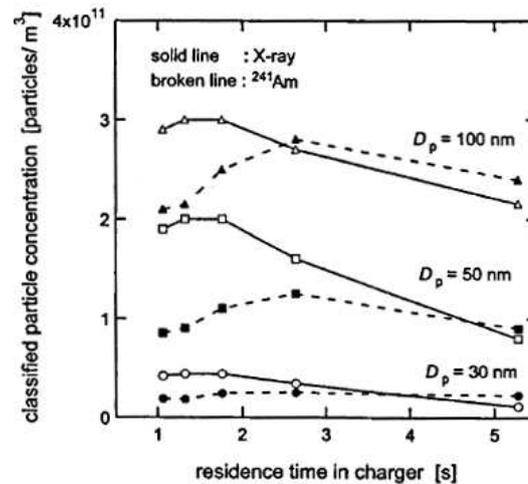


Abbildung 4.4: Gemessene Partikelkonzentration bei verschiedenen Partikelgrößen und Aufenthaltszeiten in der Ionisationskammer (Quelle: Shimada *et al.* 2002)

Im Wesentlichen zeigen die Messungen, dass die Partikelbeladung mit Weichröntgenstrahlung vergleichbar ist mit der durch eine radioaktive Quelle. Bei der Verwendung von Weichröntgenstrahlung kommen die Partikel jedoch rascher ins stationäre Ladungsgleichgewicht.

4.2 Yun *et al.* (2009): „Effect of X-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft X-ray photoionization charger“

In dieser Publikation wurde eine ähnliche Ionisationskammer verwendet wie von Shimada *et al.* (2002), wobei drei verschiedene Kammern mit unterschiedlicher Länge (50, 100 und 200 mm) zum Einsatz kamen (siehe Abb. 4.5). Die verwendete Weichröntgenquelle (Photoionizer) konnte auf 3, 4 oder 9,5 kV Beschleunigungsspannung eingestellt werden. Als Referenz wurde ein α -Strahler verwendet (^{241}Am , 2 Proben mit je 82 μCi).

Bei der Messung des elektrostatischen Mobilitätsspektrums der Ionen (Abb. 4.6) konnten auch in der Ionisationskammer formierte Partikel mit einem Durchmesser

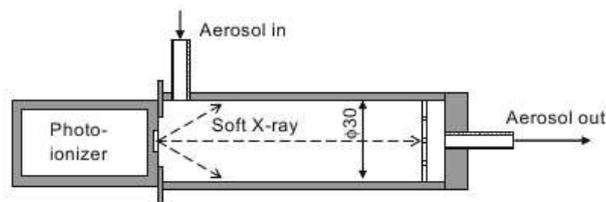


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der verwendeten Ionisationskammer von Yun *et al.* (Quelle: Yun *et al.* 2009)

von bis zu 4 nm gemessen werden. Als Trägergas wurde reiner Stickstoff verwendet, wobei die Reinheit nicht näher angegeben wurde („highly purified dry N₂ gas“). Die Autoren erklären diese Partikelbildung damit, dass durch die Röntgenstrahlung angeregte Moleküle freie Radikale bilden und diese weiterhin „chemische Produkte“ („chemical products“) durch Ionen-Molekül-Reaktionen bilden. Auch durch Ionen-Clusterung bilden sich freie Radikale. Haben die sich bildenden „chemischen Produkte“ einen ausreichend niedrigen Dampfdruck, kann sich eine Übersättigung einstellen, wodurch sich durch homogene Nukleation Aerosolpartikel bilden.¹ Messungen der Partikelbildung bei verschiedenen Flussraten haben gezeigt, dass die Partikelbildung bei höheren Flussraten (= geringere Aufenthaltsdauer) abnimmt (siehe Abb. 4.7). In der Publikation wird daher angemerkt, dass bei der Verwendung von Weichröntgenstrahlung eine hohe Flussrate gewählt werden soll, um die Partikelbildung zu reduzieren.

Die Messung der geladenen Fraktion der Partikel wurde analog zu der von Shimada *et al.* (2002) durchgeführt, nur wurde hier ein Gold-Stickstoff-Aerosols verwendet. Auch hier konnte praktisch kein Unterschied zwischen Weichröntgenstrahlung und ²⁴¹Am festgestellt werden. Eine Veränderung der Beschleunigungsspannung der Röntgenquelle bewirkte ebenfalls keinen Unterschied (Abb. 4.8).

Weiters wurde auch ein Größenspektrum eines polydispersen Gold-Stickstoff-

¹Originalzitat: „Previous investigations verified that energy irradiation, such as X-ray, UV-ray, and corona discharge, produces excited molecules through energy absorption and positive ions and electrons through electron ejection from gas molecules. Some excited molecules form free radicals that are electrically neutral atoms or molecules. Excited molecules and free radicals form chemical products because they are highly reactive. Electrons and positive ions also produce free radicals and chemical products by ion-molecule reactions; ion clusters are formed by ion clustering, and ion clusters also produce free radicals and chemical products. Furthermore, some ion clusters grow into aerosol particles by ion-induced nucleation. If chemical products have sufficiently low vapor pressure and create a supersaturated environment, they also form aerosol particles through homogeneous nucleation.“

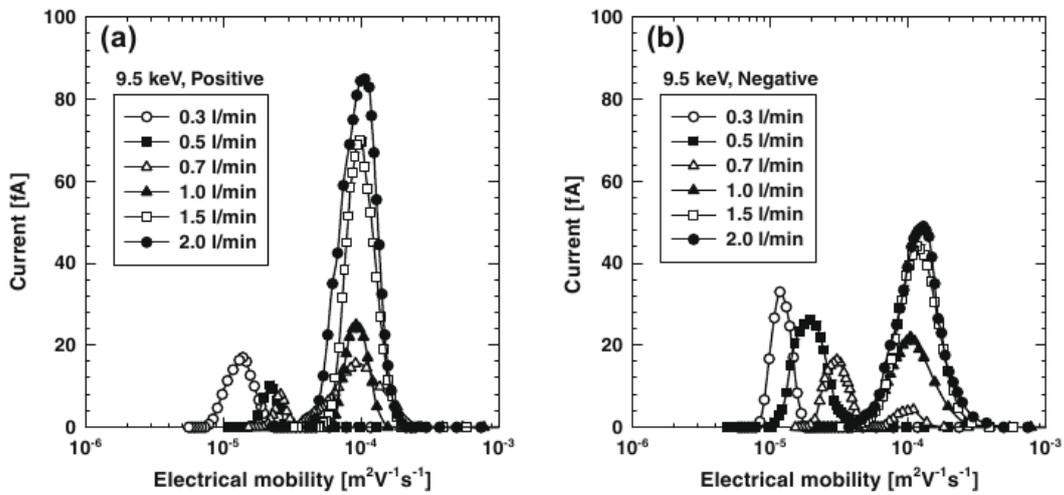


Abbildung 4.6: Elektrostatisches Mobilitätsspektrum der Ionen bei 9,5 kV Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Flussraten (Quelle: Yun et al. 2009)

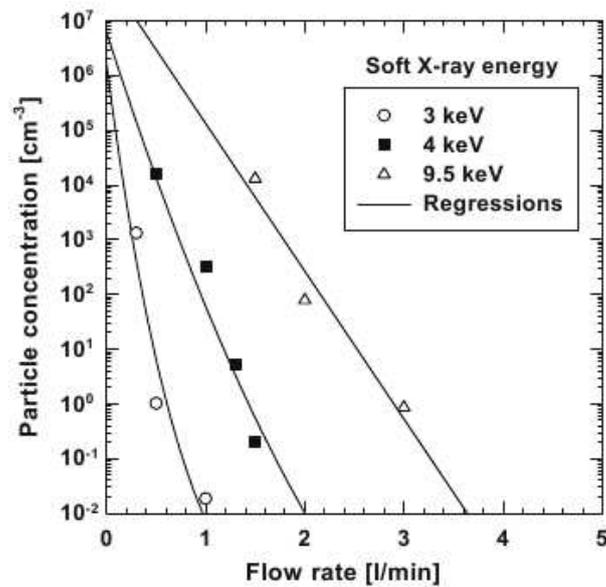


Abbildung 4.7: Partikelbildung als Funktion der Flussrate beim 50 mm langen Charger (Quelle: Yun et al. 2009)

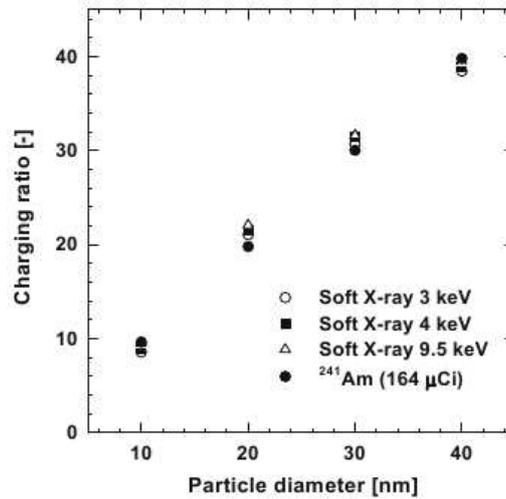


Abbildung 4.8: Messergebnis der geladenen Fraktion bei verschiedenen Partikeldurchmessern (Quelle: Yun *et al.* 2009)

Aerosol mit einem DMA gemessen, wobei die Partikel zuvor durch eine Ionisationskammer (Weichröntgen oder radioaktiv) geleitet wurden. Wie bei der Messung der geladenen Fraktion konnten auch hier keine nennenswerten Unterschiede sowohl zwischen den verschiedenen Röntgenenergien als auch zu ²⁴¹Am gemessen werden (Abb. 4.9).

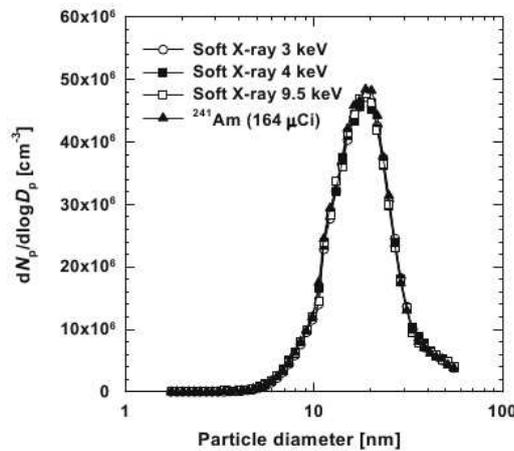


Abbildung 4.9: Messung eines Größenspektrums eines polydispersen Aerosols mit verschiedenen Chargern (Quelle: Yun *et al.* 2009)

5 Der Weichröntgen-Charger

Das Herzstück der experimentellen Untersuchungen ist die Ionisationskammer mit den Weichröntgenquellen, im Folgenden „Weichröntgen-Charger“ genannt.

Photoionizer

Als Röntgenquelle wurden zwei Photoionizer L9491 (Hamamatsu Photonics, Japan) verwendet. Die Beschleunigungsspannung der Geräte beträgt 9,5 kV; der Strom an der Beschleunigungsröhre 150 μA . Die Energie der emittierten Weichröntgenstrahlung liegt im Bereich zwischen 3 keV und 9.5 keV, was einer Wellenlänge von 0,41 nm bis 0,13 nm entspricht; das Maximum liegt bei 0,2 nm [9]. Das vom Hersteller vorgesehene Einsatzgebiet der Photoionizer ist die Neutralisation von elektrostatischen Ladungen in industriellen Prozessen (z.B.: in Produktionsstraßen der Elektronikindustrie, Verpackung von Pudern, Produktion von Plastikteilen). Zur Abschirmung dieser Röntgenstrahlen ist bereits eine 0,5 mm dicke Aluminiumplatte ausreichend.

Ionisationskammer

Die Ionisationskammer wurde aus Aluminium gefertigt. Das Volumen beträgt 1 l, um bei einer Flussrate von 2 l/min, eine Aufenthaltsdauer des Aerosols im Charger von etwa 30 s zu erreichen¹. Konstruktionszeichnungen der Ionisationskammer sind in den Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 dargestellt. Der Innendurchmesser der Kammer beträgt 10 cm und die Wandstärke 1 cm, wodurch eine ausreichende Abschirmung der Weichröntgenstrahlung bei weitem gewährleistet ist. Die Kammer wurde dahingehend optimiert, dass sie von den beiden Ionizern, die einen Strahlungswinkel von 130° haben, optimal ausgeleuchtet wird.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde außerdem eine weitere baugleiche Ionisationskammer ohne Durchlass-Bohrungen für die Weichröntgenquellen angefertigt, in die eine radioaktive Quelle (²¹⁰Po, ²⁴¹Am) eingebracht werden kann.

¹viele Aerosolmessgeräte arbeiten in etwa mit dieser Flussrate

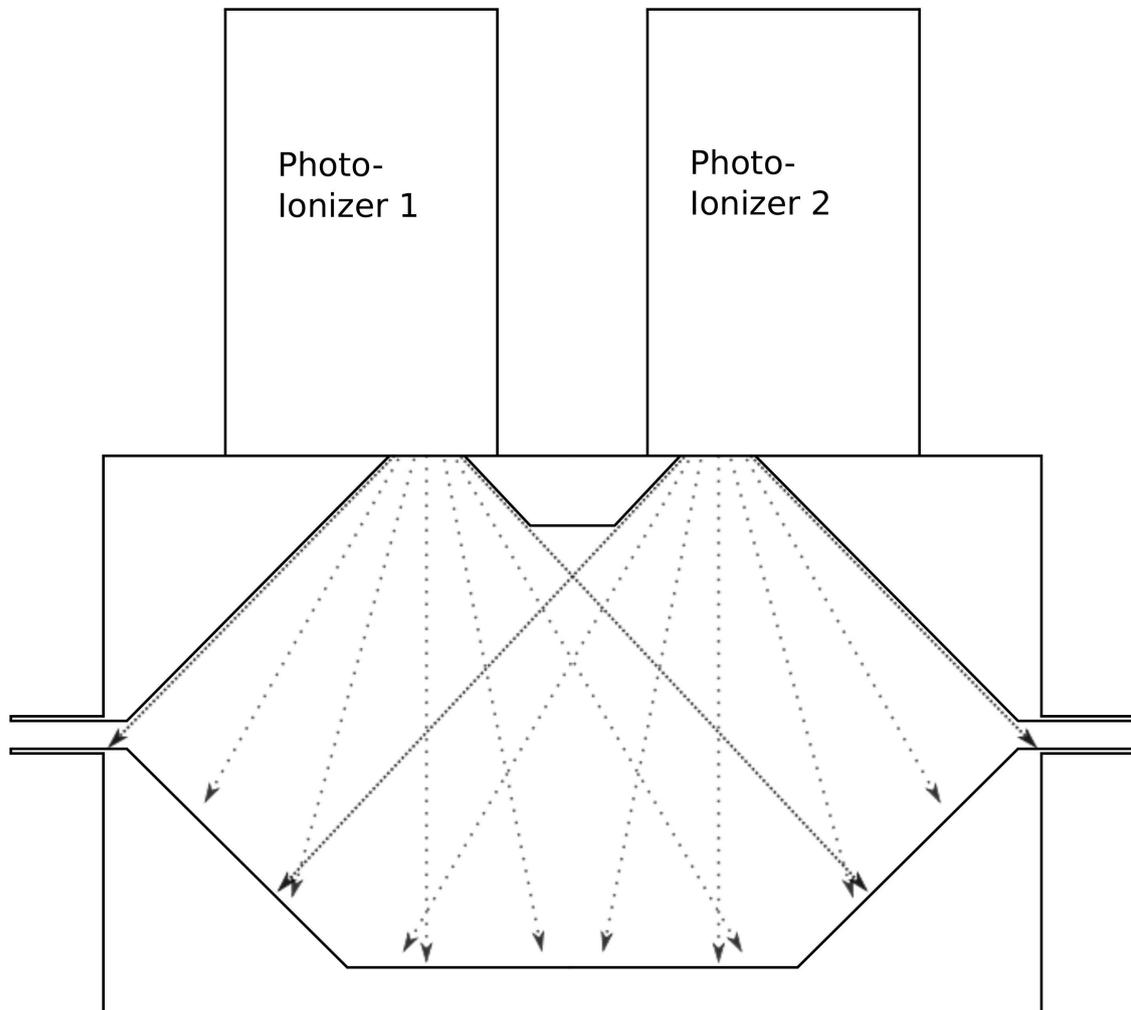


Abbildung 5.1: Skizze der Ionisationskammer mit den beiden Ionizern

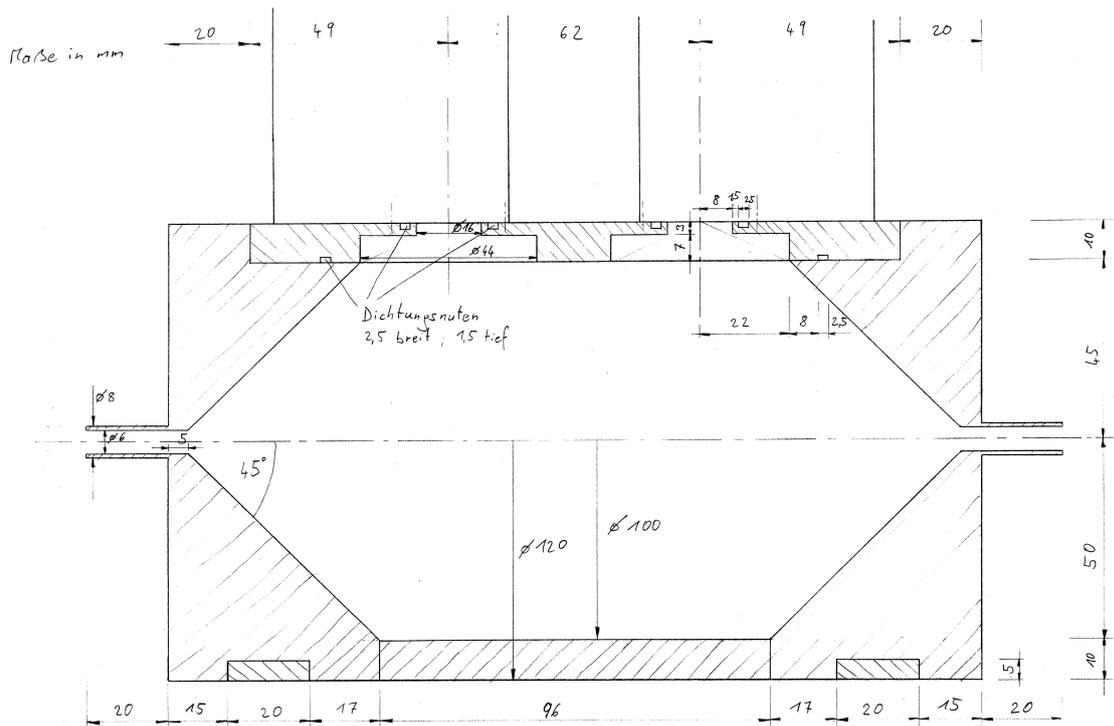


Abbildung 5.2: Längsschnitt der Ionisationskammer

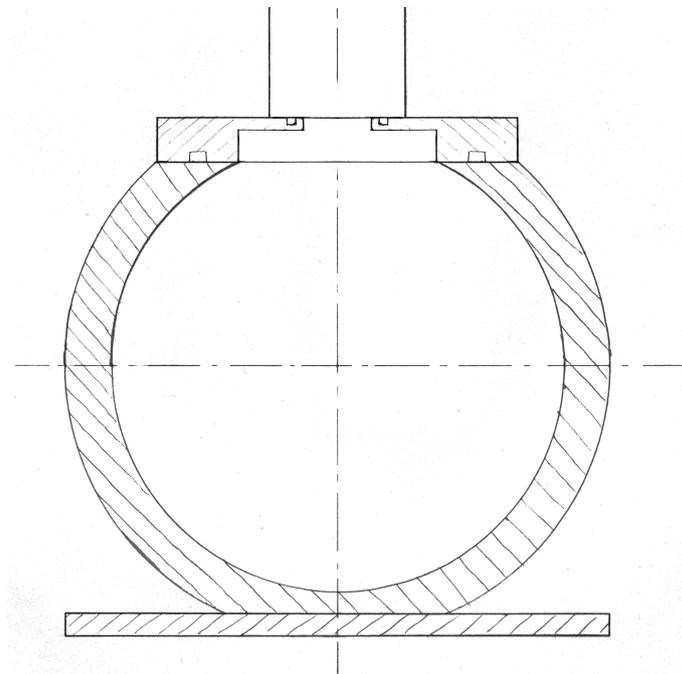


Abbildung 5.3: Querschnitt der Ionisationskammer

5 Der Weichröntgen-Charger



Abbildung 5.4: Geöffnete Ionisationskammer (rechts hinten) sowie Deckplatte mit montierten Photoionizern (links vorne)

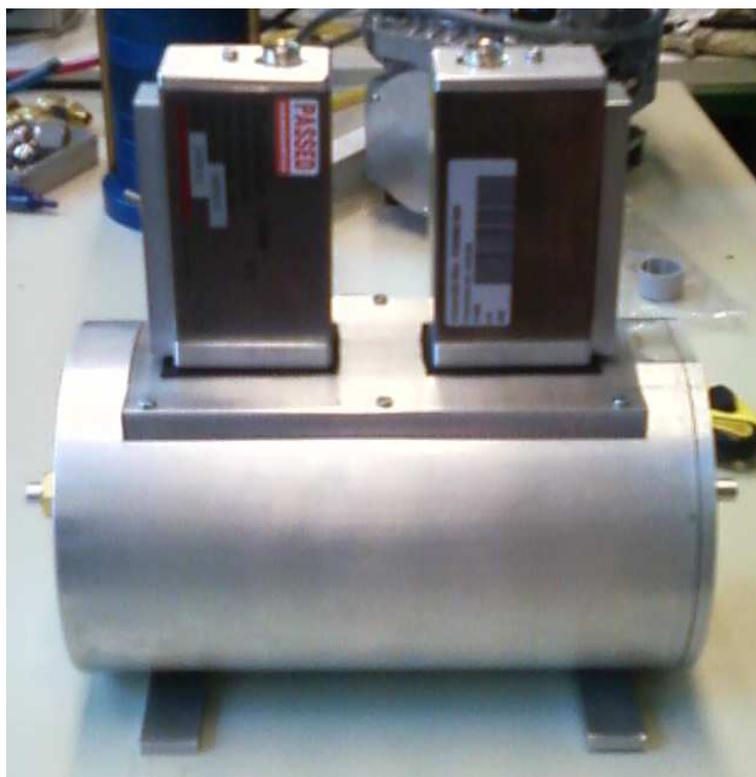


Abbildung 5.5: Weichröntgen-Charger mit aufgesetzter Deckplatte



Abbildung 5.6: Weichröntgen-Charger (rechts) und baugleicher radioaktiver Charger (links) im Betrieb mit nachgeschaltetem 3-Weg Magnetventil (vorne)

6 Experimentelle Methoden und verwendete Geräte

6.1 Differenzieller Mobilitätsanalysator (DMA)

Ein differenzieller Mobilitätsanalysator (DMA) ist ein Gerät zur elektrostatischen Klassifizierung von Aerosolen und kann einen Größenbereich von etwa 1 nm bis 1000 nm abdecken [2, 24, 28, 35, 40]. Das Schema eines DMA ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Im Wesentlichen ist ein DMA ein Zylinderkondensator, durch den zwischen den beiden Elektroden axial Reinluft fließt. Diese Strömung muss laminar sein und wird meistens als Sheath-Air oder Mantel-Luft bezeichnet. Die äußere Elektrode des DMAs ist geerdet, an der inneren Elektrode liegt eine Hochspannung an. Zusätzlich zur Sheath-Air wird an der Außenelektrode das zu klassifizierende Aerosol eingeleitet. Auf geladene Partikel mit der entgegengesetzten Polarität zur Spannung an der Zentralelektrode wirkt eine Kraft in Richtung der Zentralelektrode aufgrund des elektrischen Feldes und eine entgegengesetzte Reibungskraft aufgrund der Viskosität der Luft. Außerdem bewegt sich das Partikel parallel zu den Elektroden aufgrund der Sheath-Air-Strömung. In einem bestimmten Abstand (Abscheidelänge) zur Aerosol-Einlassöffnung im DMA befindet sich ein Schlitz an der Zentralelektrode, durch den Luft abgesaugt wird (Sample-Air). Durch diesen Schlitz wird aber nicht nur Luft, sondern auch jene Partikel abgesaugt, die an der Stelle des Schlitzes an der Zentralelektrode aufgetroffen wären. Diese Partikel haben alle die gleiche elektrostatische Mobilität. Partikel mit einer höheren Mobilität (kleinere bzw. stärker geladene Partikel) treffen schon vor dem Auslassschlitz auf die Zentralelektrode und werden dort deponiert. Analog treffen Partikel mit einer geringeren Mobilität (größere bzw. schwächer geladene Partikel) erst nach dem Schlitz auf die Zentralelektrode auf. Die Luft am Aerosol-Auslass des DMA beinhaltet also nur mehr Partikel mit einer bestimmten elektrostatischen Mobilität. Diese ist abhängig von der Geometrie des DMA, der gewählten Flussraten und der

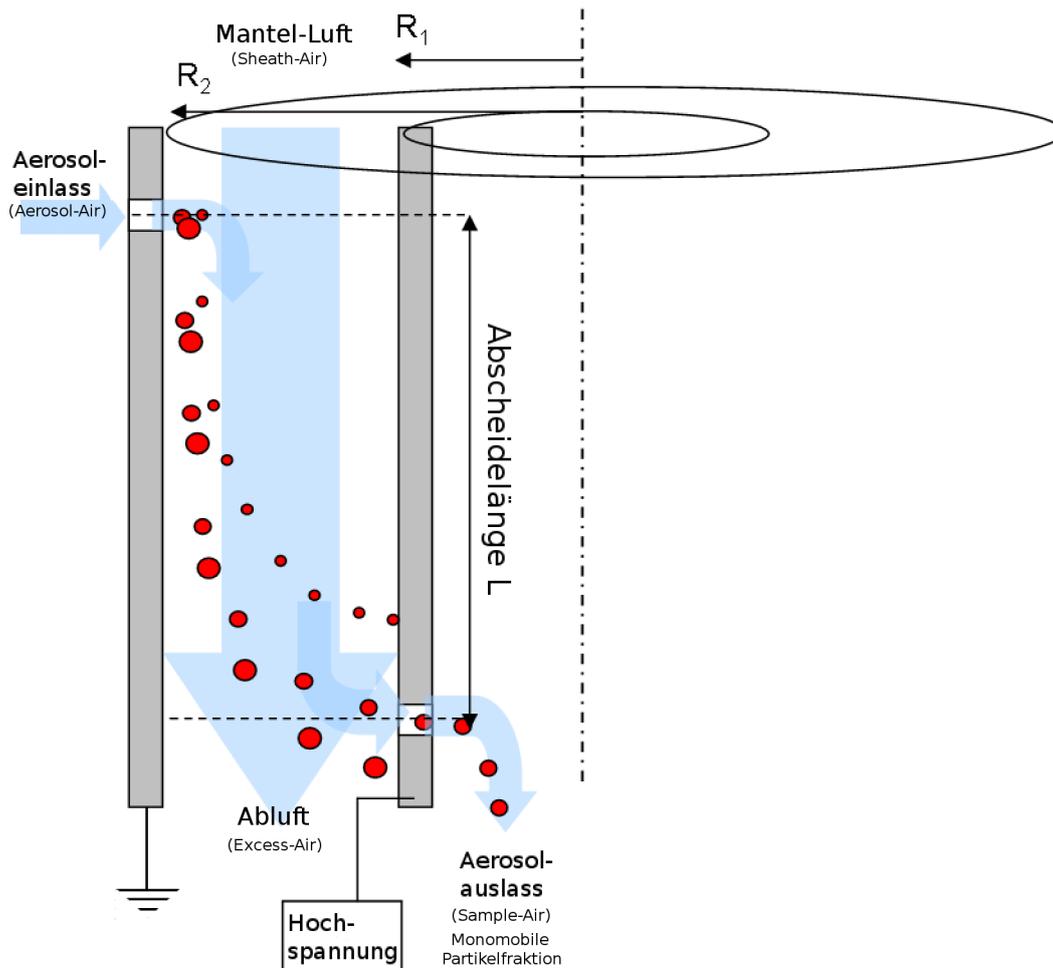


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau eines DMA

angelegten Spannung an der Zentralelektrode.

In den meisten Fällen werden DMAs im sogenannten „closed-loop“-Modus betrieben, d. h. Sheath-Air (Mantel-Luft) und Excess-Air (Abluft) bilden einen Kreislauf. Dazu wird die Excess-Air mit einer Pumpe abgesaugt, gefiltert, getrocknet und als Sheath-Air wieder in den DMA eingebracht. Oft wird auch eine kritische Düse zur Regulierung der Flussrate eingesetzt. Das Gegenstück zur „closed-loop“ bildet die „open-loop“, wo Sheath- und Excess-Air keinen geschlossenen Kreislauf bilden.

Verwendungsmöglichkeiten eines DMA

Für einen DMA gibt es zwei Verwendungsmöglichkeiten. Der eine ist der Betrieb als Klassifikator (Classifier) zur Erzeugung von größendefinierten Aerosolen. In diesem

Betriebsmodus ist die Spannung an der Zentralelektrode konstant, wodurch stets die gleiche Mobilitätsfraktion, die bestimmten Partikelgrößen entspricht, aus dem eingebrachten Aerosol herausgeschnitten wird.

Der zweite Verwendungszweck ist der Betrieb als Analysator (Analyzer) zur Messung des Mobilitätsspektrums eines Aerosols. Bei einer solchen Messung wird erst die Maximalspannung an die Zentralelektrode angelegt und dann schrittweise um einen konstanten Faktor verringert, wodurch jeweils eine andere Mobilitätsfraktion ausgeschnitten wird. Am Aerosol-Auslass des DMAs ist ein Partikeldetektor angeschlossen. Mit den Datenpaaren Spannung – Konzentration kann das Mobilitätsspektrum aufgetragen werden und, wenn die Ladungsverteilung des Eingangsaerosols bekannt ist, kann daraus das Korngrößenspektrum des Eingangsaerosols berechnet werden. Die Steuerung eines solchen Messprozesses erfolgt heute in den meisten Fällen automatisch.¹

Physikalische Zusammenhänge

Die elektrostatische Mobilität ist definiert durch

$$Z = n \cdot e \cdot B, \quad (6.1)$$

wobei n die Anzahl der elektrischen Ladungen auf dem Partikel und e die Elementarladung ist. Die dynamische Mobilität B ist

$$B = \frac{C_s(D_p)}{3\pi \cdot \eta_{Luft} \cdot D_p}. \quad (6.2)$$

Dabei ist $C_s(D_p)$ die Schlupfkorrektur [4,23], η_{Luft} die Viskosität der Luft und D_p der Partikeldurchmesser.

Daraus ergibt sich die elektrostatische Mobilität zu

$$Z = \frac{n \cdot e \cdot C_s(D_p)}{3\pi \cdot \eta_{Luft} \cdot D_p} = const \cdot n \frac{C_s(D_p)}{D_p}. \quad (6.3)$$

Für einen zylindersymmetrischen DMA ist die mittlere elektrostatische Mobilität

$$Z^* = \frac{1}{V} \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi \cdot L} \frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{2}, \quad (6.4)$$

¹Im Zuge dieser Arbeit wurde von mir ebenfalls eine DMA Steuerungssoftware entwickelt, die unter der GNU Public Licence veröffentlicht wurde und unter <http://sourceforge.net/projects/dmacontrol/> heruntergeladen werden kann.

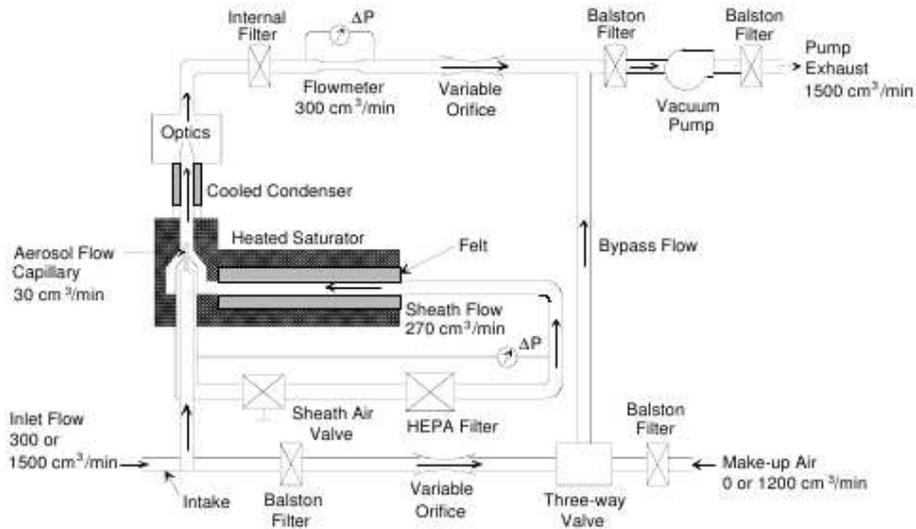


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau des CPC 3025 von TSI (Quelle: TSI Incorporated)

wodurch sich die Beziehung

$$n \frac{C_s(D_p)}{D_p} = const \cdot \frac{1}{V} \quad (6.5)$$

ergibt. Dabei ist V die Spannung an der Zentralelektrode, R_1 der Außenradius der Zentralelektrode, R_2 der Innenradius der Außenelektrode, L die Abscheidelänge, Q_{sh} der Mantel-Luftstrom und Q_{ex} der Abluftstrom.

6.2 Kondensationspartikelzähler (CPC)

Ein Kondensationspartikelzähler ist ein Gerät zur Messung der Anzahlkonzentration eines Aerosols. Eine schematische Darstellung des CPC 3025 von TSI ist in Abbildung 6.2 zu sehen. Die Arbeitsweise basiert auf der heterogenen Nukleation. Das zu messende Aerosol wird aufgewärmt und mit Dampf (z.B. Butanol) gesättigt. Anschließend durchläuft es einen Kühler, wodurch eine Übersättigung des Dampfes entsteht. Dies führt zu einer Nukleation, wobei die Aerosolpartikel als Nukleationskerne dienen. Die durch die Kondensation in ihrer Größe angewachsenen Partikel können nun optisch detektiert (gezählt) werden.

6.3 Faraday-Cup-Elektrometer (FCE)

Ein Faraday-Cup-Elektrometer besteht aus einem Faradayschen Käfig, in dem sich ein Partikelfilter befindet. Wird nun durch diesen Filter ein Aerosol gesaugt, werden die Partikel abgeschieden und es ändert sich das Potential des Faradayschen Käfigs, abhängig von der Beladung der Aerosolpartikel. Ist der Faradaysche Käfig geerdet, fließt über die Erdung ein Strom entsprechend der elektrischen Ladung, die durch die Partikel am Filter deponiert wird. Dieser Strom wird verstärkt und gemessen. Ist die Ladung der Aerosolpartikel wie auch der Volumsfluss des Aerosols durch den Filter bekannt, kann daraus eine Partikelkonzentration errechnet werden.

6.4 Elektrischer Aerosoldetektor (EAD)

Der elektrische Aerosoldetektor von TSI Inc. ist ein Detektor für Partikel mit einem Durchmesser von 10 - 1000 nm. Das Arbeitsprinzip basiert auf einer elektrostatischen Beladung des Aerosols mittels einer Koronaentladung. Eine Skizze des schematischen Aufbaus ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Ein Teil der eingesaugten Luft wird gefiltert und durch den Korona-Charger geführt, der andere Teil wird direkt in eine Mix-Kammer geleitet, wo das Aerosol mit den positiven Ionen aus der Koronaentladung zusammengeführt wird. Anschließend wird das Aerosol an einer Ionenfalle vorbeigeführt, wo die restlichen in der Luft verbliebenen Ionen abgeschieden werden. Das Aerosol wird nun mit einem Faraday-Cup-Elektrometer detektiert. Die mittlere Beladung der Partikel ist proportional zu ihrem Durchmesser [27], weshalb mit dem EAD die Längenkonzentration (Summe der Durchmesser der Partikel pro Volumseinheit) gemessen wird. Es ist aber auch möglich, den Korona-Charger abzuschalten und nur das Faraday-Cup-Elektrometer des EAD zu verwenden.

6.5 Elektrostatischer Abscheider (ESP)

Ein elektrostatischer Abscheider (ESP) ist eine Vorrichtung zur Abscheidung elektrostatisch geladener Partikel. Dieser ist oft als Plattenkondensator ausgeführt, wobei das Aerosol parallel zu den Platten strömt. Wird an die Platten Hochspannung angelegt, werden alle geladenen Partikel in Richtung der Platten abgelenkt und dort deponiert.

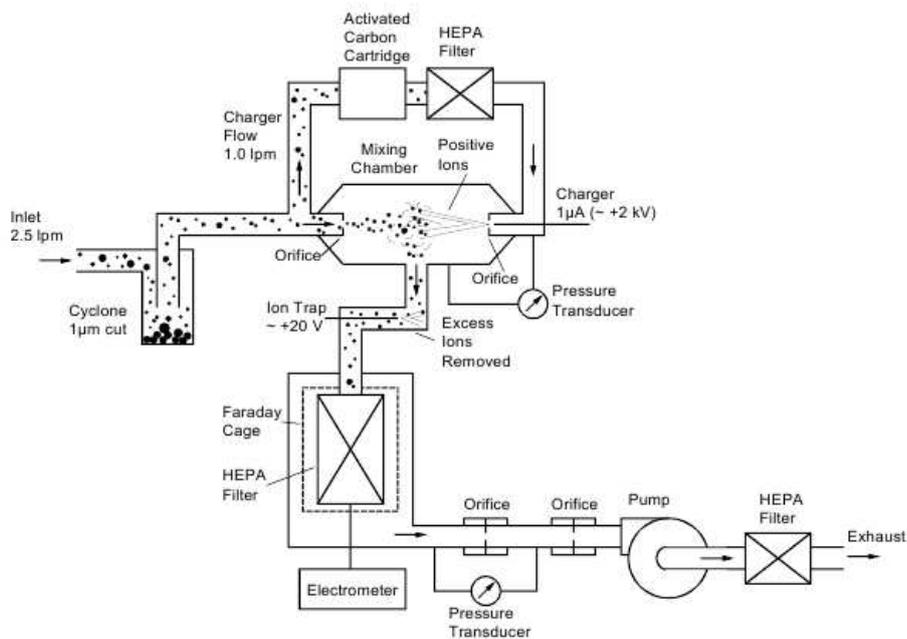


Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau des EAD 3070A von TSI (Quelle: TSI Incorporated)

6.6 Collision-Zerstäuber

Ein Collision-Zerstäuber ist eine Vorrichtung zum Zersprühen von Flüssigkeiten bzw. flüssiger Dispersionen [29]. Über ein Ende einer Kapillare, dessen anderes Ende in die Flüssigkeit getaucht ist, wird Luft geführt. Durch den Unterdruck, der durch die Luftströmung erzeugt wird, wird die Flüssigkeit angesaugt und zersprüht. In den meisten Fällen wird die zu zersprühende Substanz in einer Flüssigkeit gelöst bzw. dispergiert (z.B.: Kochsalz in Wasser, Polystyrol-Latex-Partikel in Wasser, etc.). Werden die zerstäubten Tröpfchen anschließend durch einen Diffusionstrockner geleitet, so dampft das Lösungsmittel ab und übrig bleibt die Substanz. Durch das Mischungsverhältnis: gelöste Substanz : Lösungsmittel kann die ungefähre Größe der Aerosolpartikel eingestellt werden.

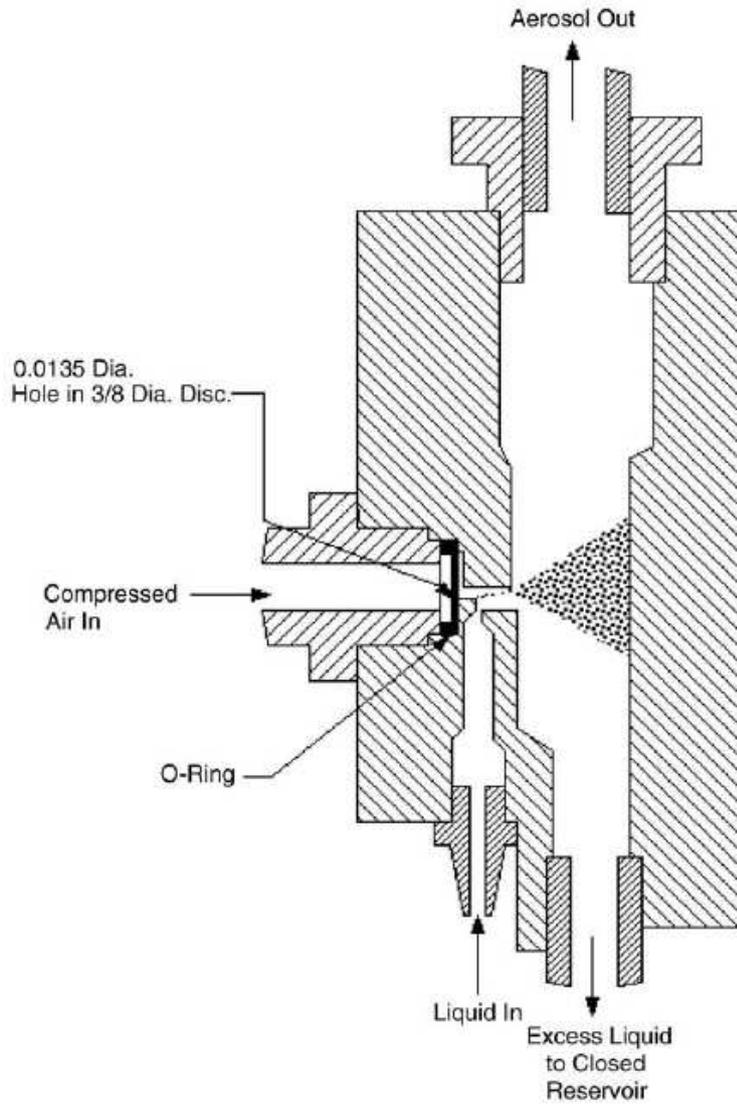


Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau eines Collision-Zerstäubers (Quelle: TSI Incorporated)

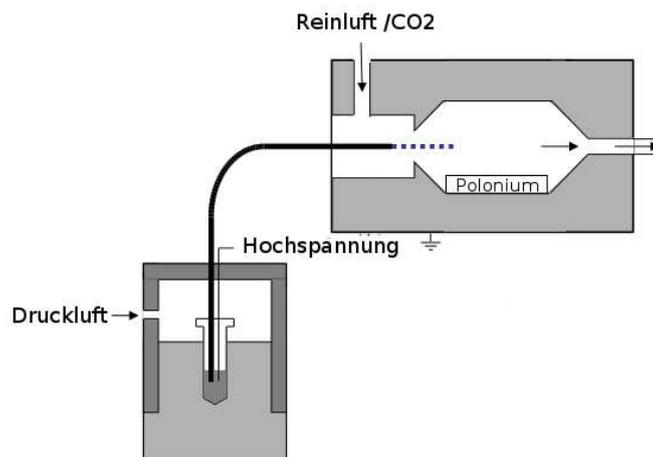


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung eines Elektrosprays

6.7 Diffusionstrockner

Ein Diffusionstrockner ist ein Gerät zum trocknen von Aerosolen. Dabei wird dieses durch Rohre geleitet, deren Wände Wasserdampf durchlassen. Diese Rohre befinden sich in einem mit Kieselgel gefüllten Behälter. Durch die stark hygroskopische Eigenschaft des Kieselgels ist in einem Diffusionstrockner die Luftfeuchtigkeit sehr gering, was weiters zu einer Trocknung des durchgeleiteten Aerosols führt.

6.8 Elektrospray

Ein Elektrospray ist eine Vorrichtung zum Zersprühen von Nanoaerosolen [31]. Dabei wird die zu zersprühende Substanz in einer elektrisch leitenden Pufferlösung gelöst, auf Hochspannungsniveau gelegt und durch eine Kapillare gedrückt. Das andere Ende der Kapillare befindet sich in einer geerdeten Kammer, in welche ein Gemisch aus Reinluft und CO_2 zugeführt wird. An diesem Ende entsteht durch die an der Lösung angelegte Spannung ein Konus. An der Spitze dieses Konus bildet sich nun ein feiner Strahl aus Tröpfchen der Pufferlösung mit den darin gelösten Nanopartikeln. Im Idealfall enthält jedes Tröpfchen ein Partikel. Die Pufferlösung dampft in weiterer Folge rasch ab, und es bleibt nur mehr die gelöste Substanz übrig. Das so erzeugte Aerosol wird nun durch eine Kammer mit einer radioaktiven Quelle geleitet, um die meist hohe elektrostatische Ladung der Partikel zu neutralisieren und das Aerosol in ein Ladungsgleichgewicht zu bringen.

7 Elektrostatisches Mobilitätsspektrum der im Weichröntgen-Charger erzeugten Ionen

Dieses Kapitel behandelt die Messung des elektrostatischen Mobilitätsspektrums der im Weichröntgen-Charger erzeugten Ionen. Die elektrostatische Mobilität der Ionen ist ein wichtiger Parameter zur Berechnung der Ladungsverteilung.

Unter dem Einfluss von ionisierender Strahlung bilden sich in der Luft (abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung) eine Reihe verschiedener Ionen, z.B.: H^+ , H_3O^+ , $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$, N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , O^- , O_2^- , NO_2^- , OCN^- sowie freie Elektronen [3].

7.1 Experimentelles Setup

Die Messung erfolgte mit einem an der Universität Wien entwickelten hochauflösenden „Ultra-DMA“ (UDMA) [40]. Die Anordnung zur Messung der elektrostatischen Mobilität der Ionen ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Druckluft aus einem Kompressor wurde über drei seriell angeordnete Aktivkohlefilter gereinigt, in vier seriell angeordneten Diffusionstrocknern getrocknet und danach mit einem Absolutfilter gefiltert. Anschließend wurde die Luft an einer Temperatur- und Feuchtemesssonde vorbeigeführt und in den Charger eingeleitet (Weichröntgen oder ^{210}Po). Der Luftauslass vom Charger war direkt an den UDMA angeschlossen. Als Partikeldetektor diente ein Faraday-Cup-Elektrometer. Der UDMA wurde im closed-loop Modus betrieben, d. h. $Q_{\text{sh}} = Q_{\text{ex}}$ (Reinluftstrom = Abluftstrom), wobei $Q_{\text{sh}} \simeq 550$ l/min war. Der angesaugte Luftstrom vom Faraday-Cup-Elektrometer betrug 6,5 l/min, der Luftstrom vom Kompressor, je nach Versuch, 8 l/min bis 16 l/min.

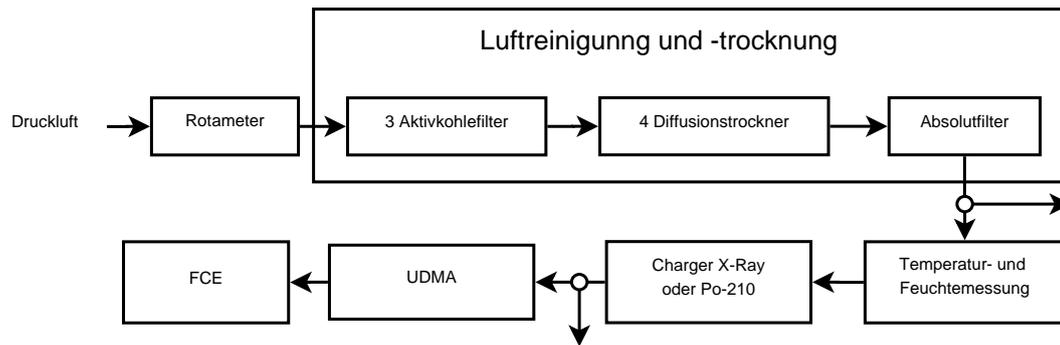


Abbildung 7.1: Schema des experimentellen Setup zur Messung des Mobilitätsspektrums der generierten Ionen

Zur Abführung der überschüssigen Luft und um einen Druckausgleich mit der Atmosphäre zu gewährleisten, wurden T-Stücke eingesetzt, die an einem Ende gegen die Atmosphäre offen waren. Ein T-Stück war zwischen Absolutfilter und Temperatur-/Feuchtemessung eingesetzt, ein zweites zwischen Charger und UDMA, wobei immer nur eines der beiden T-Stück geöffnet war. Bei den Versuchen mit einer Durchflussrate durch den Charger von $Q_{ch} = 6,5 \text{ l/min}$ war das erste T-Stück (zwischen Absolutfilter und Temperatur-/Feuchtemessung) geöffnet, bei allen übrigen das zweite.

7.2 Ergebnisse

In Abbildung 7.2 ist das Messergebnis des elektrostatischen Mobilitätsspektrums der positiven und negativen Ionen bei verschiedenen Flussraten durch den Weichröntgen-Charger dargestellt. Bei diesen Messungen waren beide Ionizer eingeschaltet. Die positiven Ionen haben ein scharfes Maximum bei $1,1 \text{ nm}$. Das Maximum des Mobilitätsspektrums der negativen Ionen liegt bei etwa $0,95 \text{ nm}$ und ist weniger deutlich ausgebildet. Wie zu sehen ist, kann der Unterschied zwischen den verschiedenen Flussraten vernachlässigt werden, weshalb bei den weiteren Darstellungen jeweils nur eine Flussrate behandelt wird.

In Abbildung 7.3 ist das Ionenspektrum bei verschiedenen Betriebsmoden des Weichröntgen-Chargers zu sehen. *Ionizer 1+2* bedeutet, dass beide Ionizer eingeschaltet waren; bei *Ionizer 1* bzw. *Ionizer 2* war jeweils nur ein Ionizer eingeschaltet, wobei Ionizer 2 näher beim UDMA war, also näher beim Luftauslass des Chargers.

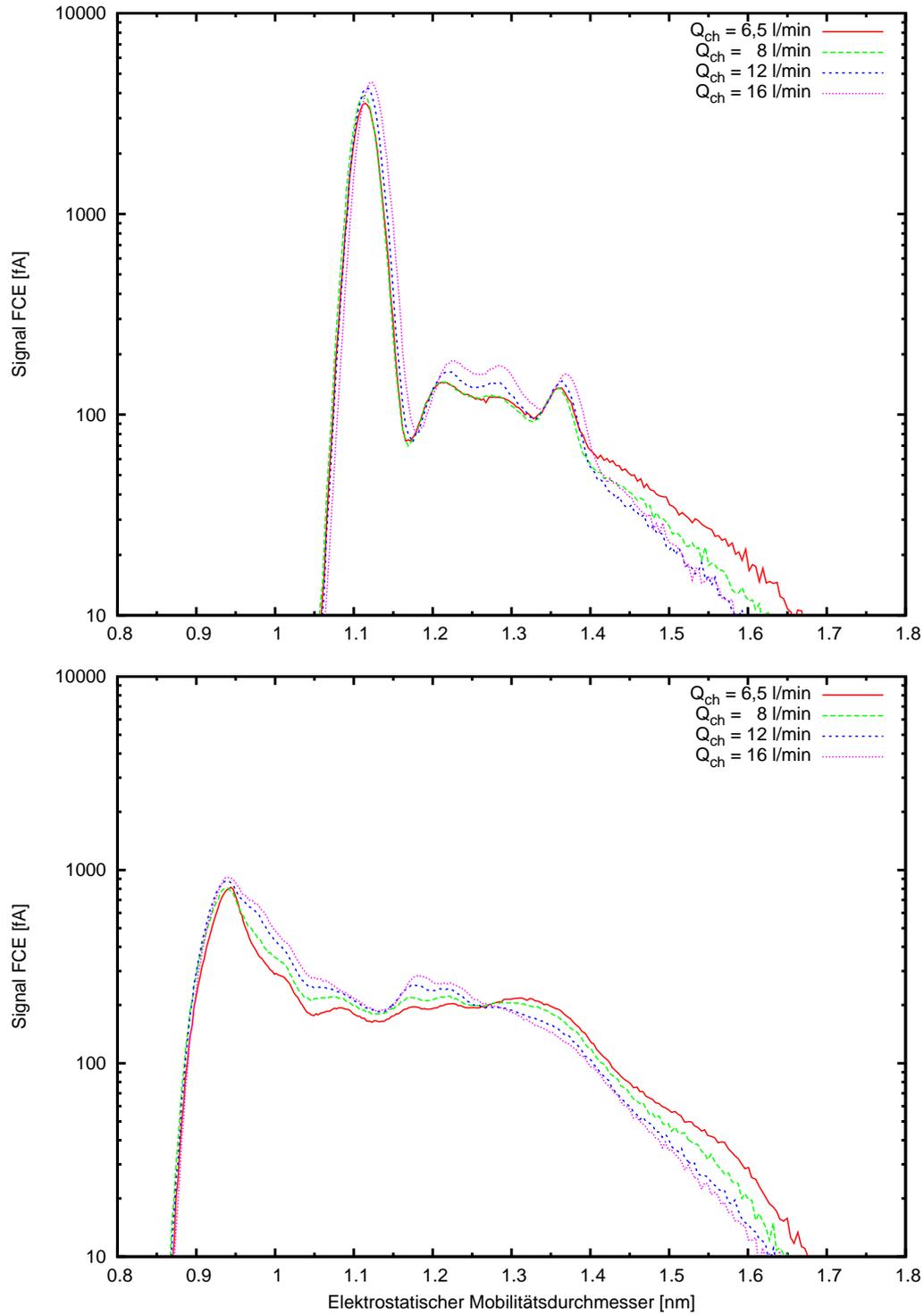


Abbildung 7.2: Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers bei verschiedenen Flussraten

Die Messung $^{210}\text{Polonium}$ wurde mit einer baugleichen Ionisationskammer gemacht, die mit einer Probe ^{210}Po (400 μCi) bestückt war. Die Messung $^{241}\text{Americium}$ ist hier lediglich eine qualitative Vergleichsmessung, da die Geometrie des verwendeten Am-Chargers eine andere ist. Es ist zu sehen, dass das Spektrum der Messung *Ionizer 2* mit dem der Messung *Ionizer 1+2* vergleichbar ist; die Ionenkonzentration der Messung *Ionizer 1* ist jedoch deutlich geringer. Noch geringer ist die Ionenkonzentration bei der Messung $^{210}\text{Polonium}$. Außerdem ist hier das Spektrum sehr zackig. Dies liegt möglicherweise daran, dass der Innendurchmesser der Ionisationskammer größer ist als die Reichweite von α -Strahlung in Luft und daher nur in einem Teil der Kammer Ionisationsprozesse stattfinden. Die Ionenkonzentration der Messung $^{241}\text{Americium}$ ist vergleichbar mit *Ionizer 1+2*, auch die Hauptmaxima liegen an denselben Mobilitätsgrößen. Allerdings sind die Spektren des Weichröntgen-Chargers breiter in Richtung größerer Ionen als bei Verwendung von radioaktiven Chargern.

In einer weiteren Messung wurde der Frage nachgegangen, ob die Unterschiede zwischen den Messungen *Ionizer 1* und *Ionizer 2* auf die Geometrie zurückzuführen sind oder ob der Unterschied an den Ionizern selbst liegt. Daher wurde die Ionisationskammer umgedreht, also die Flussrichtung geändert. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 7.4 zu sehen. Dabei sind jeweils die Spektren von *Ionizer 1* und *Ionizer 2 (Charger gedreht)* sowie *Ionizer 2* und *Ionizer 1 (Charger gedreht)* fast deckungsgleich. Der Unterschied der Spektren liegt also in der Geometrie. Dies ist plausibel, da *Ionizer 2* bzw. *Ionizer 1 (Charger gedreht)* näher am Luftauslass und somit auch näher am UDMA ist. Die durch diesen Ionizer erzeugten Ionen haben somit weniger Zeit, um zu rekombinieren bzw. zu den Wänden zu diffundieren.

Um festzustellen, welchen Einfluss das verwendete Metall, aus dem der Weichröntgen-Charger gefertigt ist, auf das Ionenspektrum hat, wurde der zylindrische Teil des Weichröntgen-Chargers innen mit verschiedenen 0,1 mm dicken Metallblechen ausgekleidet. Es wurde ein Blech aus Edelstahl und ein weiteres aus Messing verwendet. Die Messung *Aluminium* wurde ohne Blecheinlage durchgeführt (die Ionisationskammer besteht aus Aluminium). Die Spektren der positiven Ionen zeigen keinen nennenswerten Unterschied. Die leichte Verschiebung des Maximums ist wohl auf eine leichte Änderung der Flussrate der Sheath-Air des UDMA zurückzuführen. Bei den negativen Spektren wurde bei den Messungen mit Edelstahl und

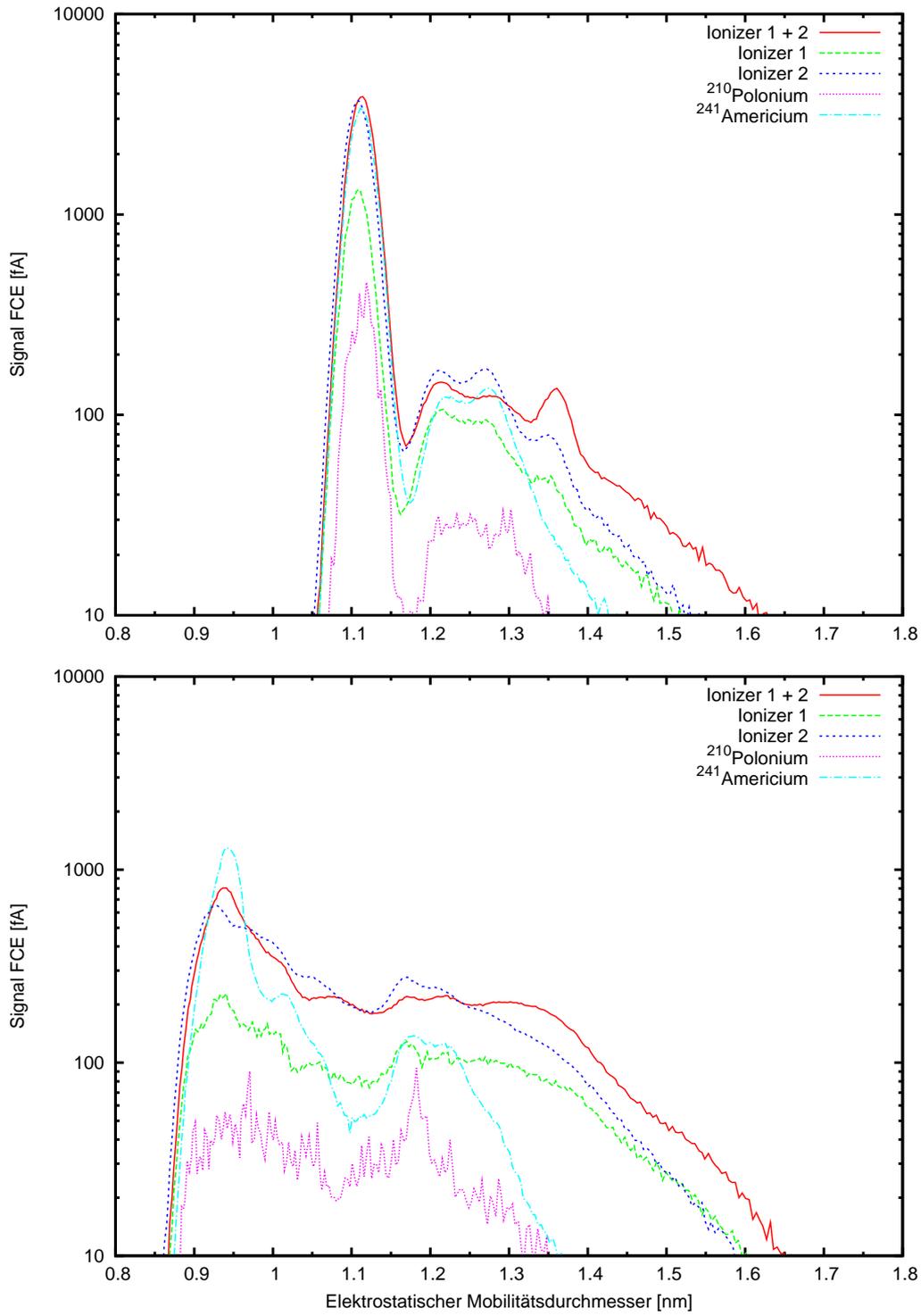


Abbildung 7.3: Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers bei verschiedenen Betriebsmoden sowie eines ²¹⁰Polonium und ²⁴¹Americium Chargers

7 Elektrostatisches Mobilitätsspektrum der im Weichröntgen-Charger erzeugten Ionen

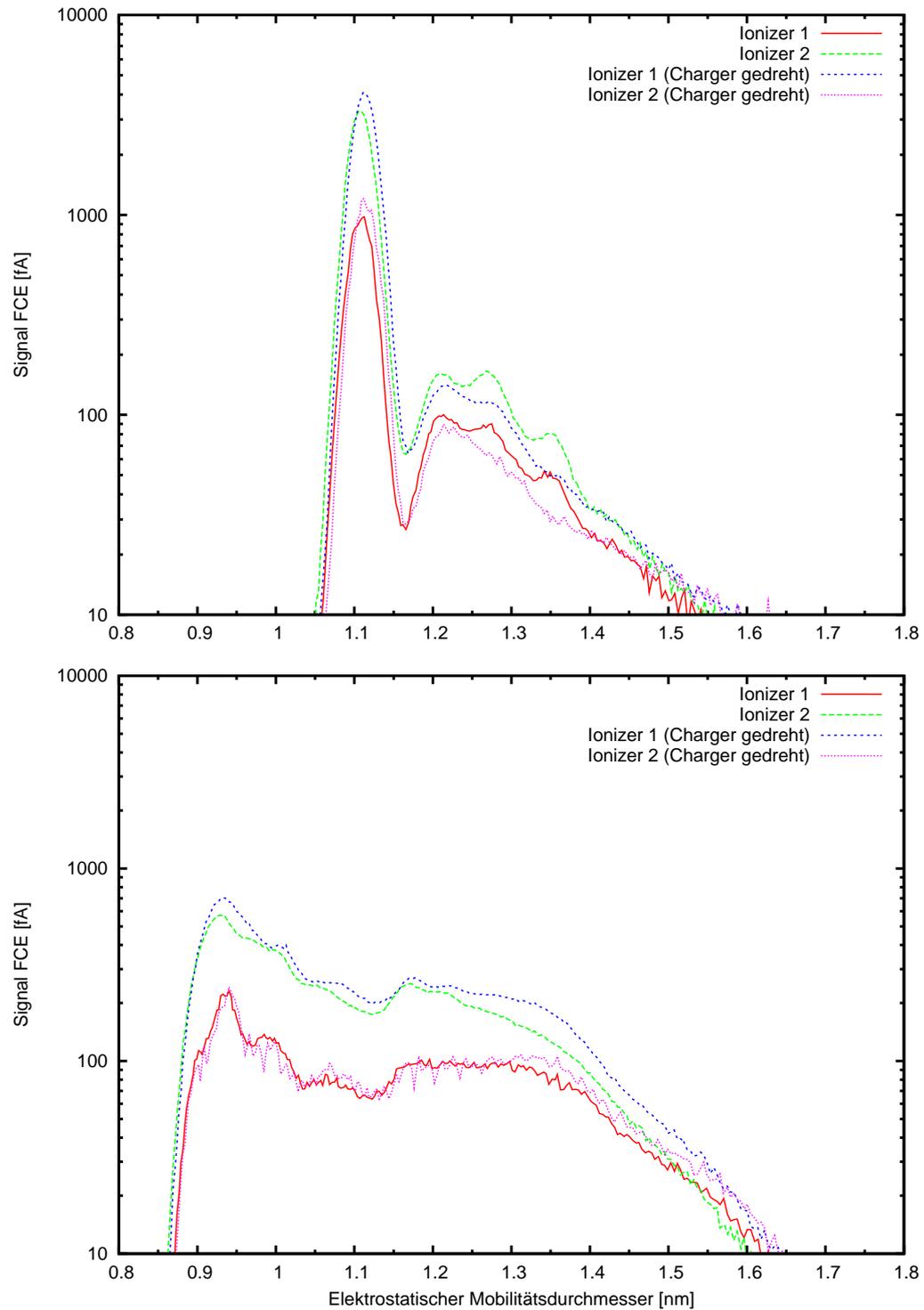


Abbildung 7.4: Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers in beiden Flussrichtungen

Tabelle 7.1: Elektrostatischer Mobilitätsdurchmesser von $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ Ionen unter Verwendung der Kilpatrick-Relation [21]

	Masse [amu]	Mobilität [cm^2/Vs]	Mobilitätsdurchmesser [nm]
$(\text{H}_2\text{O})_1\text{H}_3\text{O}^+$	37	2,67	0,87
$(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_3\text{O}^+$	55	2,34	0,93
$(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_3\text{O}^+$	73	2,12	0,98
$(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_3\text{O}^+$	91	1,96	1,02
$(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_3\text{O}^+$	109	1,84	1,05
$(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_3\text{O}^+$	127	1,74	1,08
$(\text{H}_2\text{O})_7\text{H}_3\text{O}^+$	145	1,65	1,11
$(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}_3\text{O}^+$	163	1,58	1,13
$(\text{H}_2\text{O})_9\text{H}_3\text{O}^+$	181	1,51	1,16
$(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_3\text{O}^+$	199	1,46	1,18
$(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_3\text{O}^+$	379	1,12	1,35
$(\text{H}_2\text{O})_{30}\text{H}_3\text{O}^+$	559	0,94	1,47
$(\text{H}_2\text{O})_{40}\text{H}_3\text{O}^+$	739	0,82	1,58
$(\text{H}_2\text{O})_{50}\text{H}_3\text{O}^+$	919	0,74	1,66

Messing ein zweiter „Höcker“ rechts neben dem normalen Maximum gemessen. Dies könnte allerdings auch auf Verunreinigungen zurückzuführen sein (siehe auch Abb. 7.6).

Es wurde außerdem der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Ionenspektren gemessen (Abb. 7.6). Dazu wurde die Luft nach der Reinigung und Trocknung mit reinem Wasser befeuchtet. Das positive Ionenspektrum weist bei befeuchteter Luft eine geringere Ionenkonzentration am Hauptmaximum auf, hat aber dafür über den Rest des Spektrums eine durchgehend höhere Konzentration. Außerdem konnte ein weiterer Peak bei etwa 1 nm gemessen werden, vor allem bei hohen Flussraten durch den Charger. Durch das Befeuchten hat sich das Hauptmaximum des negativen Ionenspektrums zu größeren Durchmessern hin verschoben und außerdem einen „Doppelhöcker“ ausgebildet. Das weitere Spektrum weist ansonsten keine besonderen Unterschiede auf.

Mit Verwendung der Kilpatrick-Relation [21] und der spekulativen Annahme, dass es sich bei den positiven Ionen sämtlich um $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ handelt, können die gemessenen Mobilitätsspektren auch wie folgt interpretiert werden (siehe auch Tab. 7.1): Bei trockener Luft bilden $(\text{H}_2\text{O})_7\text{H}_3\text{O}^+$ Ionen den Hauptanteil. Kleinere Ionen konnten nicht gemessen werden. Aufgrund der geringen Schrittweite des Durchmes-

7 Elektrostatisches Mobilitätsspektrum der im Weichröntgen-Charger erzeugten Ionen

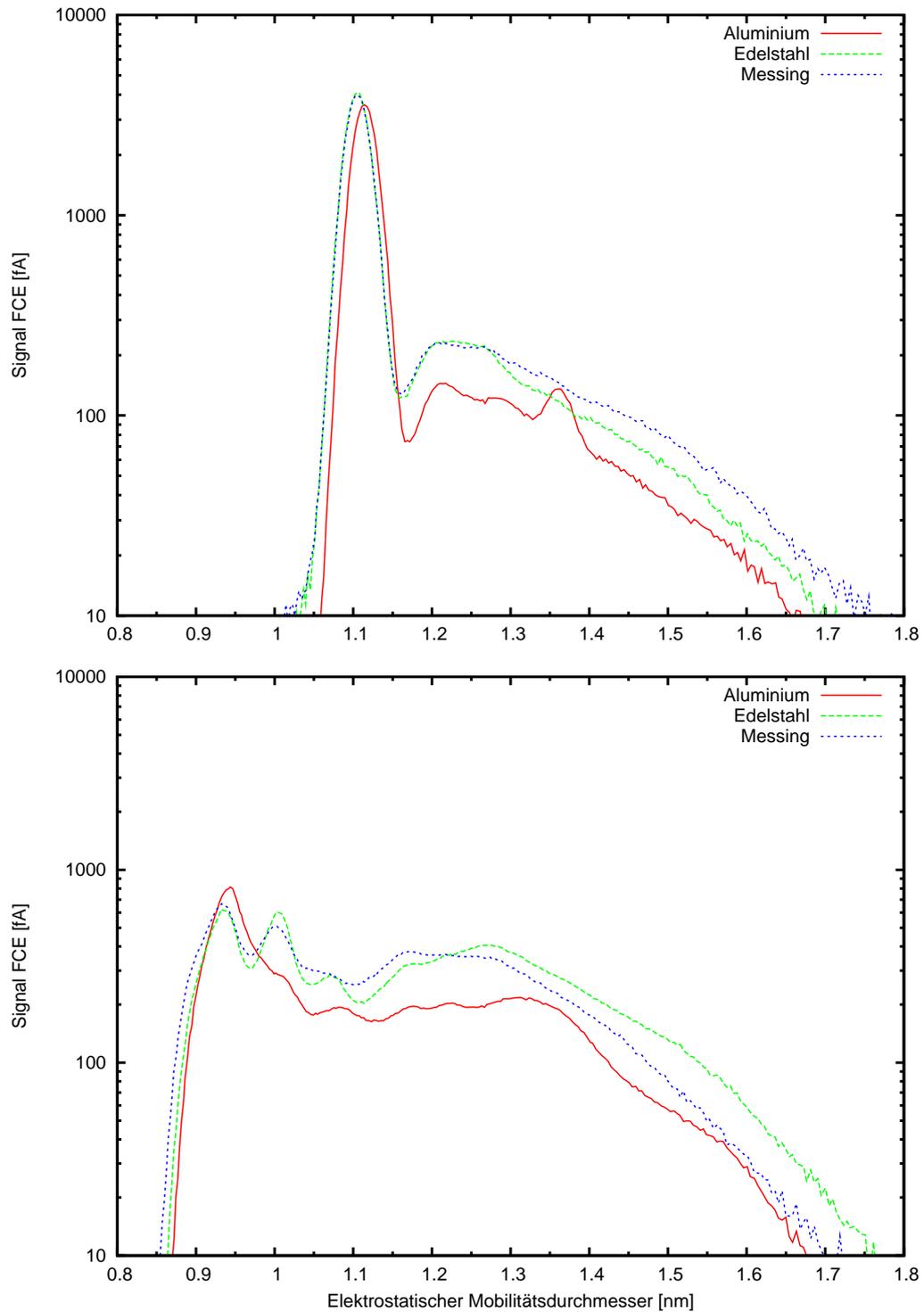


Abbildung 7.5: Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers bei verschiedenen Metalleinlagen

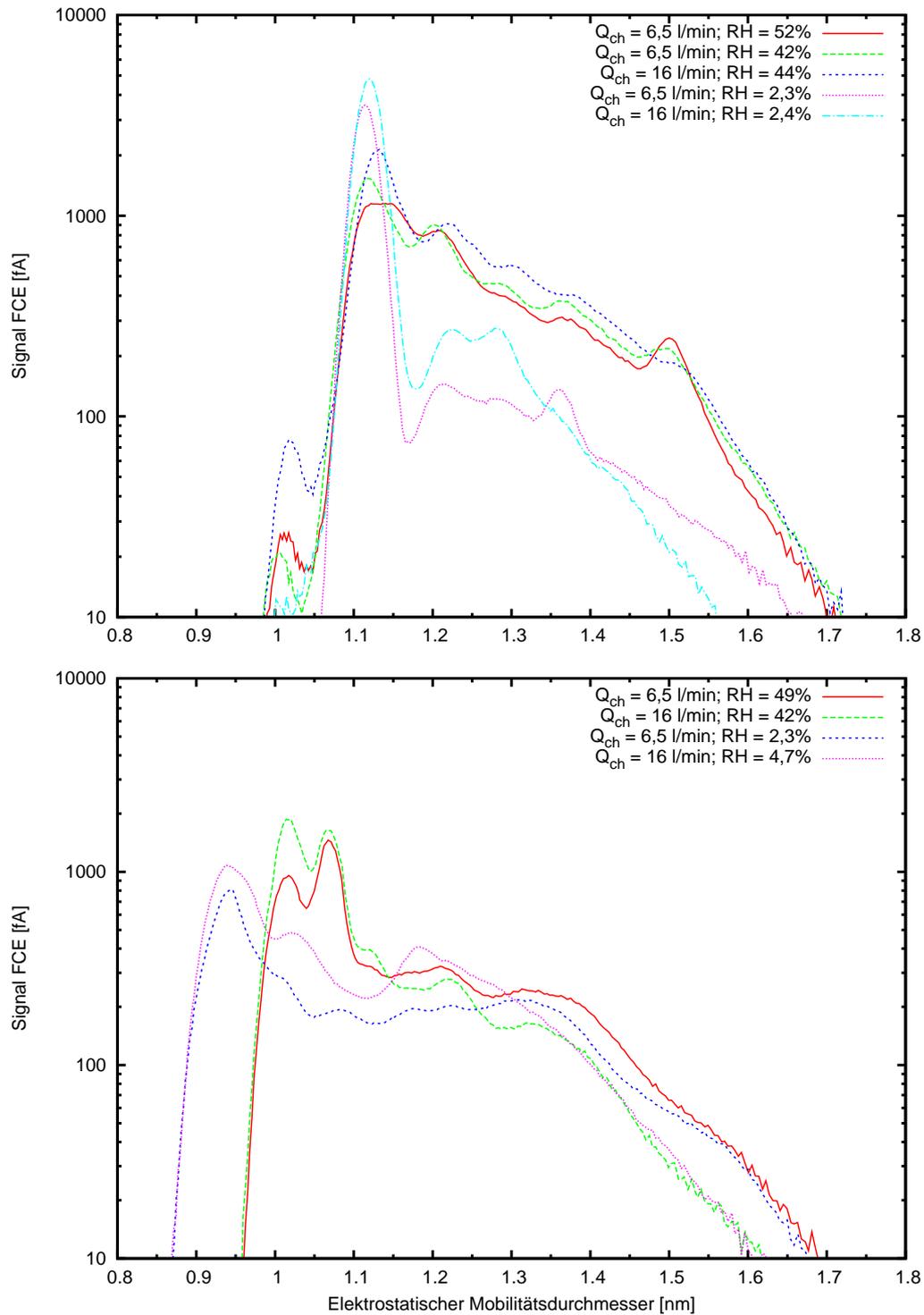


Abbildung 7.6: Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers, unbefeuchtet und befeuchtet

sers zwischen den verschiedenen $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ Ionen sind größere Ionen nur mehr schlecht zu identifizieren. Durch die Befeuchtung der Luft sind die kleinsten gemessenen Ionen $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_3\text{O}^+$. Hauptsächlich bildeten sich hier $(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}_3\text{O}^+$ Ionen, aber auch $(\text{H}_2\text{O})_9\text{H}_3\text{O}^+$ (siehe Abb. 7.6a: rote Linie).

Nimmt man an, dass es sich bei den negativen Ionen um $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$ handelt, so sind hier bei trockener Luft hauptsächlich $(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^-$ Ionen vorhanden; $(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^-$ und $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{OH}^-$ sind ebenfalls häufig vertreten. Bei feuchter Luft bilden sich jedoch in erster Linie $(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^-$ und $(\text{H}_2\text{O})_6\text{OH}^-$ Ionen.

8 Nanopartikelbildung unter Weichröntgenstrahlung

Zu Beginn der Arbeiten mit dem Weichröntgen-Charger stellte sich heraus, dass durch die Wirkung der Weichröntgenstrahlung auf das partikelfreie Trägergas eine Bildung von Nanopartikeln stattfindet. Diese Eigenschaft ist für einen Charger höchst unerwünscht, da er das Aerosol in ein Ladungsgleichgewicht bringen, aber sonst unverändert lassen soll. Gerade deshalb ist dieses Phänomen physikalisch wichtig und sehr interessant, weshalb es im Zuge dieser Arbeit näher untersucht wurde. Auch in der Literatur sind während den Arbeiten an dieser Diplomarbeit Publikationen zu diesem oder einem ähnlichen Phänomen erschienen [16, 47].

Ein einfacher Versuch, um zu zeigen, dass die Partikelbildung tatsächlich durch den Einfluss der Weichröntgenstrahlung hervorgerufen wird, ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Über einen Filter wird Raumluft angesaugt, durch den Weichröntgen-Charger geleitet und anschließend die Partikelkonzentration mit einem CPC (3022A, TSI, USA) gemessen.

Zu Versuchsbeginn waren die Ionizer am Charger ausgeschaltet. Dabei wurde nur eine sehr geringe Partikelkonzentration gemessen, da lediglich gefilterte Luft eingesaugt wurde. Nach dem Einschalten der Ionizer stieg die gemessene Partikelkonzentration jedoch stark an. Ein typisches Ergebnis dieses Versuchs ist in Tabelle 8.1 zu sehen.

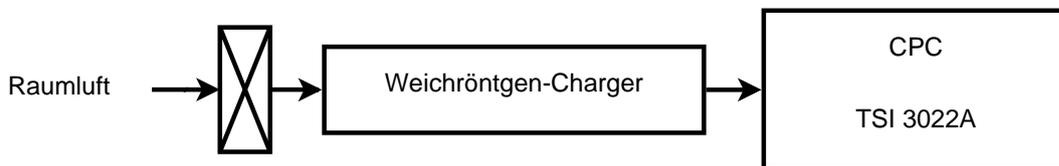


Abbildung 8.1: Setup zur Messung der gebildeten Partikel im Weichröntgen-Charger

Tabelle 8.1: Partikelbildung in gefilterter Raumluft durch den Einfluss von Weichröntgenstrahlung

	Zeit [min]	Partikelkonzentration [$1/\text{cm}^3$]
Ionizer aus	-1	0,3
Ionizer ein	0	
	3	$4,4 * 10^5$
	4	$3,4 * 10^5$
	11	$3,3 * 10^5$
	20	$3,1 * 10^5$

Erste Vermutungen, dass das Epoxidharz im Charger¹ oder die Gummidichtungen unter dem Einfluss der Weichröntgenstrahlung Partikel emittieren, konnten ausgeschlossen werden, indem die entsprechenden Stellen mit etwa 0,2 mm Aluminium gegen die Strahlung abgeschirmt wurden, dies auf die Messergebnisse aber keinen Einfluss hatte. Ebenfalls konnte ausgeschlossen werden, dass die entstehenden Partikel aus den Sichtfenstern der Ionizer emittiert werden, indem zwischen den Ionizern und der Ionisationskammer eine etwa 10 μm dicke Aluminiumfolie eingefügt wurde, jedoch noch immer eine Partikelbildung gemessen werden konnte.

8.1 Zusammenhang zwischen Partikelbildung und relativer Luftfeuchtigkeit

Es stellte sich heraus, dass die Partikelbildung im Zusammenhang mit der relativen Luftfeuchtigkeit steht. In Abbildung 8.2 ist das Setup, mit dem dieser Zusammenhang gemessen wurde, schematisch dargestellt. Ähnlich wie im vorigen Versuch wurde hier gefilterte Luft durch den Weichröntgen-Charger gesaugt. Als Partikel-detektor diente hier ein EAD (3070A, TSI, USA), der die Längenkonzentration von Aerosolen misst. Neben Raumluft wurde hier auch Luft aus einem Membrantrockner (VarioDry FRL SF 0010, Donaldson, USA) verwendet, welche über ein Ventil geregelt wurde. Bei geschlossenem Ventil wurde daher Raumluft eingesaugt, bei geöffnetem Ventil Luft aus dem Membrantrockner. Zur Funktionsweise des Membrantrockners ist anzumerken, dass dieser einen Teil der getrockneten Luft als Spülluft verwendet und daher eine gewisse Zeit braucht, um seine optimale Trockenleistung

¹Undichte Stellen an der Ionisationskammer wurden mit einem Epoxidharzkleber abgedichtet.

8.1 Zusammenhang zwischen Partikelbildung und relativer Luftfeuchtigkeit

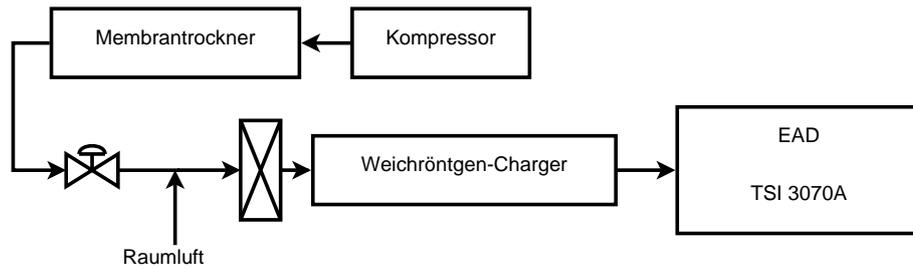


Abbildung 8.2: Setup zur qualitativen Darstellung des Zusammenhangs zwischen relativer Luftfeuchtigkeit und Partikelbildung

zu erbringen. Das Ergebnis einer Messung, bei der die Messwerte des EAD laufend per Computer mitprotokolliert wurden, ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Zu Beginn der Messung wurde Raumluft in den Weichröntgen-Charger eingesaugt und die Ionizer waren ausgeschaltet. Es konnte keine Aerosol-Längenkonzentration gemessen werden. Nach 300 s wurden die Ionizer eingeschaltet, was einen raschen Anstieg der gemessenen Längenkonzentration zur Folge hatte. Zum Zeitpunkt $t = 1000$ s wurde das Ventil geöffnet, d. h. es wurde nun Luft aus dem Trockner durch den Charger geleitet, woraufhin die Längenkonzentration abnahm. Im weiteren Verlauf wurden bei $t = 1400$ s die Ionizer aus- und bei $t = 2100$ s wieder eingeschaltet. Bei $t = 2700$ s wurde wieder auf Raumluft umgestellt und ab $t = 4750$ s wurde Außenluft eingesaugt. Die relative Luftfeuchtigkeit der Raumluft betrug $\sim 25\%$, die der Außenluft $\sim 95\%$ und die der Luft aus dem Membrantrockner kann mit $< 10\%$ angenommen werden.

Es zeigt sich also, dass ein Zusammenhang zwischen der Partikelbildung und der relativen Luftfeuchtigkeit besteht.

In Abbildung 8.4 sind die Messdaten eines Versuchs dargestellt, bei dem nur Luft aus dem Membrantrockner verwendet wurde. Zu Beginn waren hier ebenfalls die Ionizer ausgeschaltet und wurden bei $t = 300$ s eingeschaltet. Daraufhin zeigt sich ein sehr rascher Anstieg der Aerosol-Längenkonzentration auf knapp 7 mm/cm^3 . Diese fiel allerdings schon nach kurzer Zeit auf weniger als die Hälfte dieses Messwertes ab. Dieses „Überschießen“ ist ein typisches Verhalten des Weichröntgen-Chargers beim Einschalten. Wie zu sehen ist, senkte sich der Messwert mit fortschreitender Zeit immer weiter ab, was darauf zurückzuführen ist, dass der Membrantrockner eine gewisse Zeit braucht, um seine optimale Trockenleistung zu erbringen. Nach etwa 50.000 s hatte sich die Längenkonzentration auf $\sim 0,05 \text{ mm/cm}^3$ abgesenkt

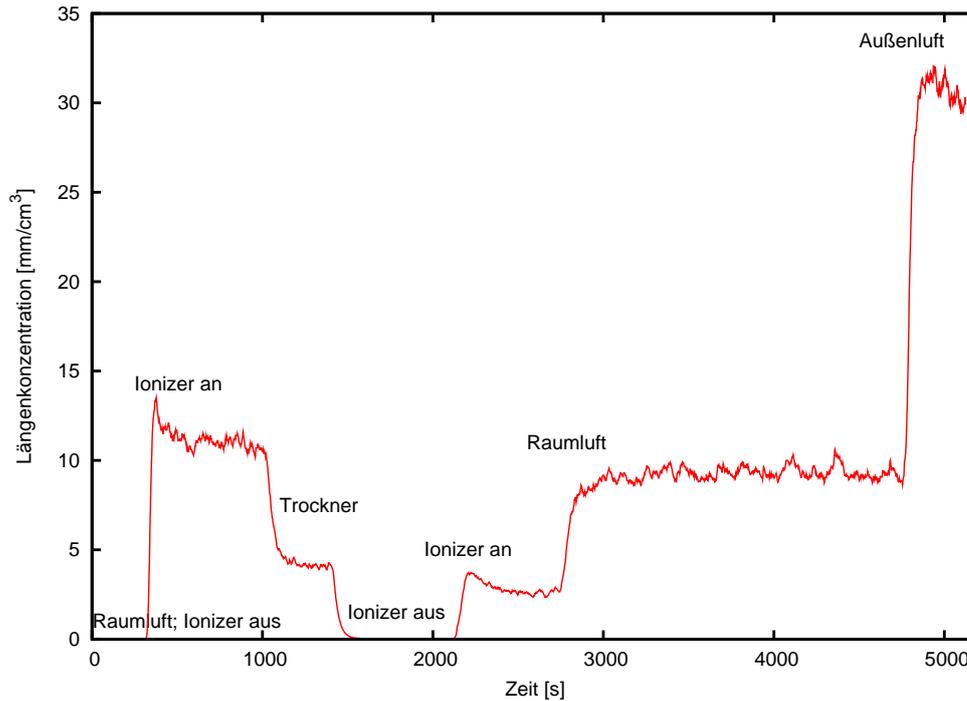


Abbildung 8.3: Qualitativer Zusammenhang zwischen relativer Luftfeuchtigkeit und Partikelbildung

und blieb dann stabil. Es ist also zu sehen, dass bei Verwendung von sauberer, trockener Luft aus dem Membrantrockner nur mehr eine sehr geringe Partikelbildung messbar ist.

8.2 Größe und elektrostatische Ladung der gebildeten Nanopartikel

Um die Größe der formierten Nanopartikel zu bestimmen, wurden ein CPC (3022A, TSI, USA) und ein EAD (3070A, TSI, USA) parallel verwendet. Das schematische Setup dazu ist in Abbildung 8.5 dargestellt. Da sich ein Zusammenhang zwischen Partikelbildung und relativer Luftfeuchtigkeit gezeigt hatte, wurde für diese Messung ein Befeuchter verwendet, um die Luftfeuchtigkeit und damit auch die Partikelbildung zu stabilisieren. Der Befeuchter wurde mit gefilterter Luft aus dem Membrantrockner gespeist, wobei zwischen Membrantrockner und Filter ein T-Stück eingesetzt war. Dieses T-Stück war am dritten Ende offen, um einen Druckausgleich zur Atmosphäre zu gewährleisten. Der Luftfluss aus dem Membrantrockner

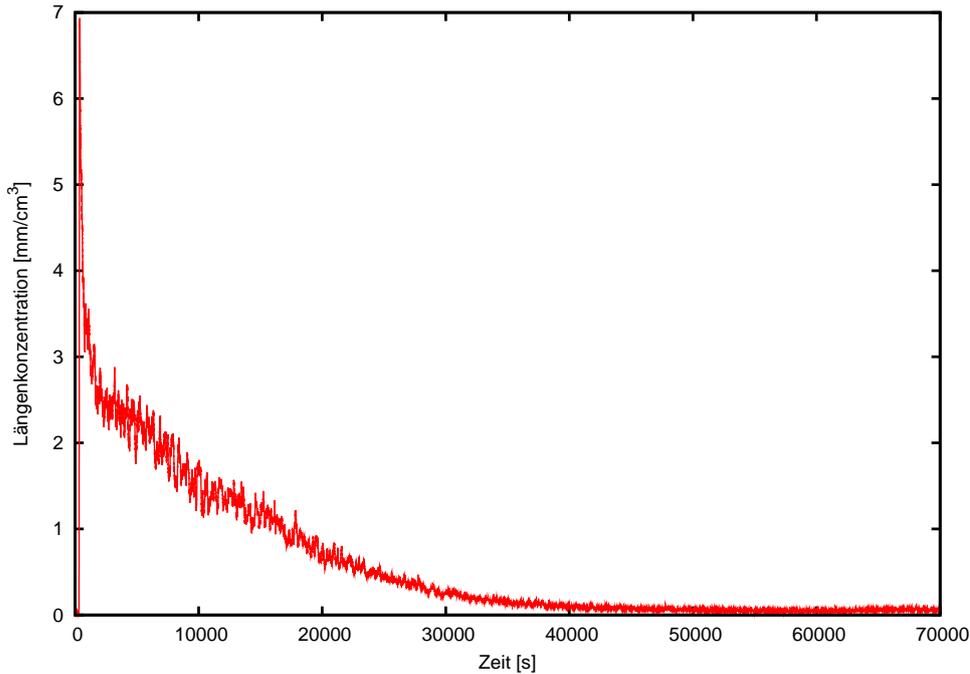


Abbildung 8.4: Partikelbildung bei sauberer, trockener Luft aus dem Membrantrockner; Ionizer eingeschaltet bei $t = 300$ s

war dabei stets höher als der Luftfluss durch den Filter, sodass über das T-Stück stets überschüssige Luft ausgeblasen und nie Luft aus der Atmosphäre angesaugt wurde. Nach der Befeuchtung hatte die Luft, je nach Flussrate, eine relative Luftfeuchtigkeit von etwa 75 %. Mit dem CPC wurde die Anzahlkonzentration und mit dem EAD die Längenkonzentration des Aerosols gemessen. Mit diesen beiden Messwerten kann nun ein mittlerer Durchmesser D_p^* des gesamten Eingangsaerosols berechnet werden.

$$D_p^* [mm] = \frac{\text{Längenkonzentration [mm/cm}^3]}{\text{Anzahlkonzentration [1/cm}^3]}$$

Diese Messmethode wurde gewählt, um die Zeit zwischen Charger und Messung so gering wie möglich zu halten, denn es musste die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass die gebildeten Partikel instabil sind. Schließlich berechtigt der Zusammenhang der Partikelbildung mit der Luftfeuchtigkeit zur Annahme, dass die Partikel möglicherweise größtenteils aus Wasser bestehen. Bei einer Größenmessung mit einem DMA würden die Partikel im DMA ganz oder teilweise verdampfen, was zu falschen Ergebnissen führen würde. Ein typisches Ergebnis dieses Versuchs ist in Tabelle 8.2 zu sehen. Der Partikeldurchmesser liegt also in der Größenordnung von 10 nm.

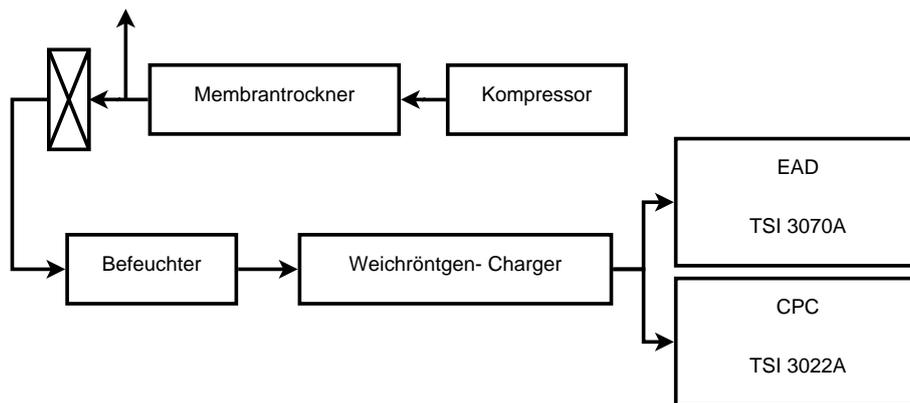


Abbildung 8.5: Setup zur Messung des mittleren Durchmessers der gebildeten Partikel

Tabelle 8.2: Typisches Messergebnis zur Abschätzung des mittleren Durchmessers

	Längenkonz. [mm/cm^3]	Anzahlkonz. [$1/\text{cm}^3$]	D_p^* [nm]
Ionizer aus	0,00	6,5	
Ionizer ein	6,0	$4,4 \cdot 10^5$	13,6

8.2.1 Messung der geladenen Fraktion der gebildeten Partikel

Um zu messen, welcher relative Anteil der gebildeten Partikel elektrostatisch geladen ist, wurde in obiges Setup zwischen dem Charger und den Detektoren ein elektrostatischer Plattenabscheider eingefügt. Dies ist im Wesentlichen ein Plattenkondensator, durch den das Aerosol parallel zu den Platten geleitet wird. Wird an den Platten eine Spannung angelegt, so werden alle geladenen Aerosolpartikel durch das elektrische Feld in Richtung der Platten abgelenkt und dort deponiert. Bei ausreichend hoher angelegter Spannung werden somit alle geladenen Partikel abgeschieden, und es kommen nur elektrostatisch neutrale Partikel aus dem Plattenabscheider heraus. In Tabelle 8.3 ist das Ergebnis einer Messung dargestellt, bei der die Spannung am Plattenabscheider schrittweise erhöht wurde. Wie zu sehen ist, ändern sich die Messwerte bei Anlegen einer Spannung kaum, bzw. liegen die Änderungen innerhalb von Konzentrationsschwankungen. Der Großteil der gebildeten Nanopartikel ist also elektrostatisch neutral.

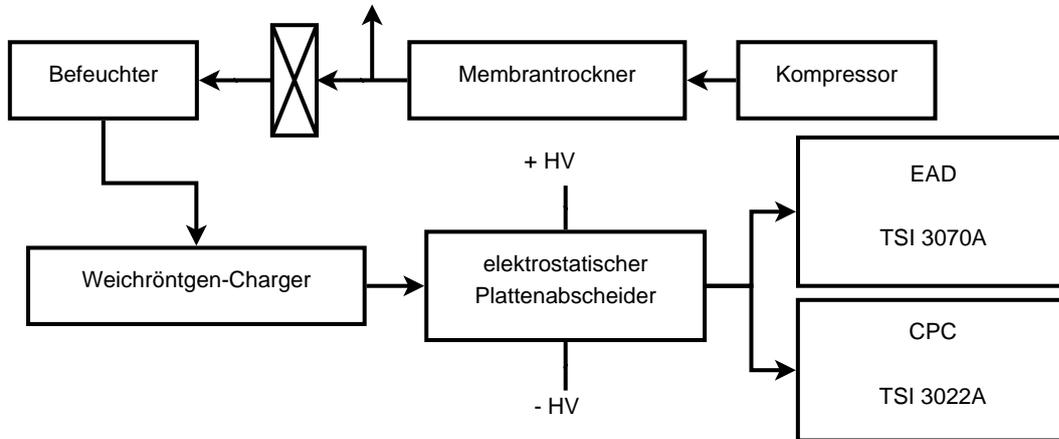


Abbildung 8.6: Schematische Darstellung des Setup zur Messung der geladenen Fraktion der im Weichröntgen-Charger gebildeten Partikel

Tabelle 8.3: Messung der geladenen Fraktion der gebildeten Partikel

\pm Spannung [V]	Längenkonz. [mm/cm ³]	Anzahlkonz. [1/cm ³]
0	3,6	$3,2 * 10^5$
500	3,5	$3,3 * 10^5$
1000	3,6	$3,2 * 10^5$
2000	3,0	$3,0 * 10^5$
3000	3,4	$3,2 * 10^5$

8.3 Partikelbildung bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit und Flussrate durch den Charger

In Abbildung 8.7 ist ein schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Partikelbildung bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit und unterschiedlichem Luftfluss durch den Charger dargestellt. Analog zu den vorherigen Versuchen wurde hier Luft aus dem Membrantrockner gefiltert und befeuchtet. Allerdings wurde für diese Messung zusätzlich ein Bypass um den Befeuchter gelegt. Mittels Schlauchklemmen am Bypass und nach dem Befeuchter konnte eine beliebige Mischung aus trockener und befeuchteter Luft eingestellt werden. Anschließend wurde die Luftfeuchtigkeit gemessen (HMI38, Vaisala, Finnland) und die Luft in den Weichröntgen-Charger geführt. Vor der Feuchtemessung war ein einseitig offenes T-Stück eingebaut, über das überschüssige Luft in die Atmosphäre ausströmen konnte. Nach dem Charger wurde gefilterte Raumluft zugeführt, um den Luftfluss durch den Charger variieren zu können. Als Partikeldetektoren dienten auch hier wieder parallel angeordnet ein CPC (3022A, TSI, USA) und ein EAD (3070A, TSI, USA), wobei der vom EAD angesaugte Luftfluss 2,5 l/min betrug und jener vom CPC 0,3 l/min. Die zugeführte Luft nach dem Charger wurde mit einer Schlauchklemme geregelt, die Flussrate mit einem Rotameter gemessen. Die Messdaten von CPC (Anzahlkonzentration) und EAD (Längenkonzentration) wurden laufend computergestützt ausgelesen und protokolliert.

In Abbildung 8.8 sind die Rohdaten einer solchen Messung abgebildet. Die jeweiligen Flussraten (Flow) und Luftfechtigkeiten (RH) sind im Diagramm eingezeichnet. Wie zu sehen ist, sinkt bei geringer Feuchte der mittlere Durchmesser der Partikel unter 10 nm, was unterhalb der Messgrenze des EAD liegt. Bei Änderung der Luftfeuchtigkeit stellen sich Veränderungen der Messwerte nur langsam ein, während es bei Änderungen des Luftflusses durch den Charger zu sprunghaften Veränderungen kommt.

In Abbildung 8.9 ist die Konzentration der formierten Partikel und der mittlere Durchmesser D_p^* gegen den Fluss durch den Charger aufgetragen. Die Konzentrationswerte wurden um die zugeführte, gefilterte Luft mit der Formel

$$\text{Partikelkonzentration} = \text{Messwert CPC} \frac{Q_{total}}{Q_{charger}}$$

8.4 Messung des Größenspektrums der gebildeten Partikel mit einem DMA

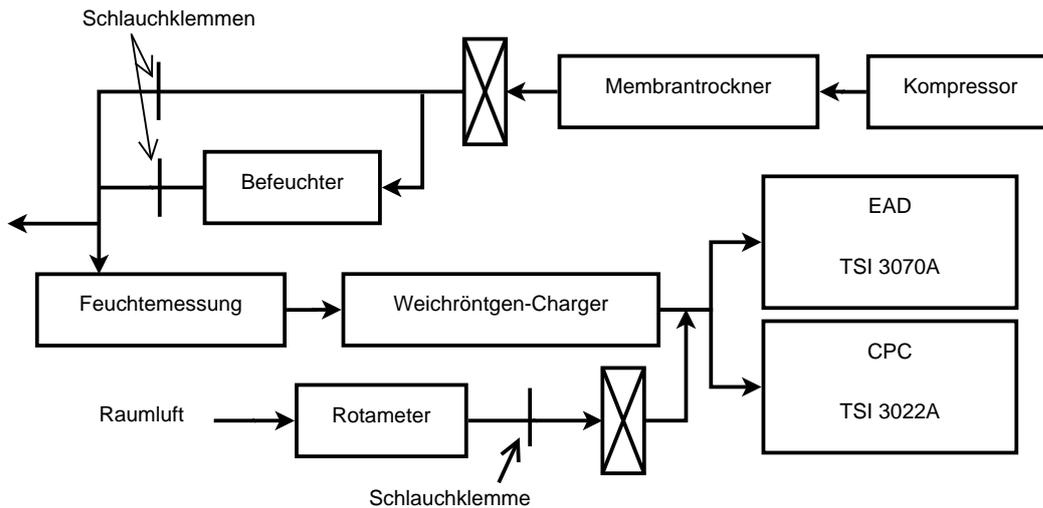


Abbildung 8.7: Schematisches Setup zur Messung der Partikelbildung im Charger in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit und dem Luftfluss durch den Charger

berichtigt, wobei Q_{total} der gesamte Luftfluss ist (2,8 l/min) und $Q_{charger}$ der Luftfluss durch den Charger. Bei zunehmender Flussrate (= abnehmender Aufenthaltsdauer der Luft im Charger) wurde ein Abnehmen des mittleren Partikeldurchmessers gemessen, während die Konzentration erst bis zu einer Flussrate von 1 - 1,5 l/min anstieg und danach wieder abfiel. Im Vergleich zu den relativ großen Änderungen der Konzentration der gebildeten Partikel bleibt der mittlere Durchmesser D_p^* über einen weiten Bereich des Luftflusses durch den Charger in etwa konstant. Für die Betrachtung der Ergebnisse dieser Messung ist aber auch zu berücksichtigen, dass die Variation der Flussrate durch den Charger durch ein zusätzliches Verdünnen mit gefilterter Raumluft *nach* dem Charger erreicht wurde. Bei der niedrigsten gemessenen Flussrate von 0,5 l/min durch den Charger wurde diese Luft mit 2,3 l/min gefilterter Raumluft verdünnt.

8.4 Messung des Größenspektrums der gebildeten Partikel mit einem DMA

In einem weiteren Versuch wurde das elektrostatische Mobilitätsspektrum der im Weichröntgen-Charger gebildeten Partikel mit einem DMA (3071, TSI, USA) gemessen. Der schematische Aufbau des Setups ist in Abbildung 8.10 dargestellt. Durch einen Filter wurde Raumluft in den Weichröntgen-Charger und einen bau-

8 Nanopartikelbildung unter Weichröntgenstrahlung

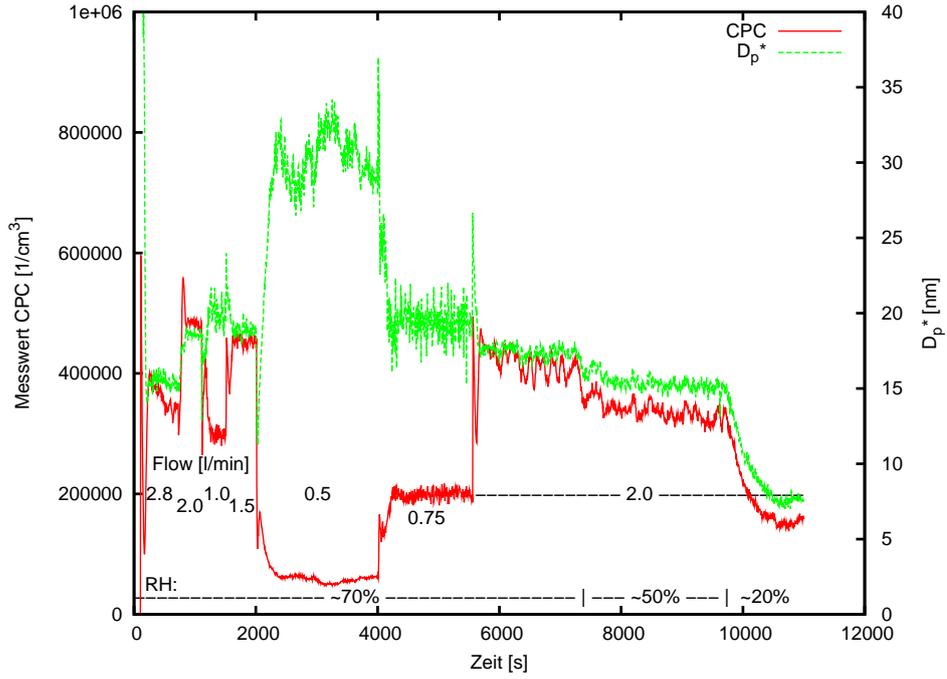


Abbildung 8.8: Rohdaten eines Versuchs zur Messung von Partikelkonzentration und mittleren Durchmesser D_p^* der gebildeten Partikel bei unterschiedlicher Flussrate und Feuchte

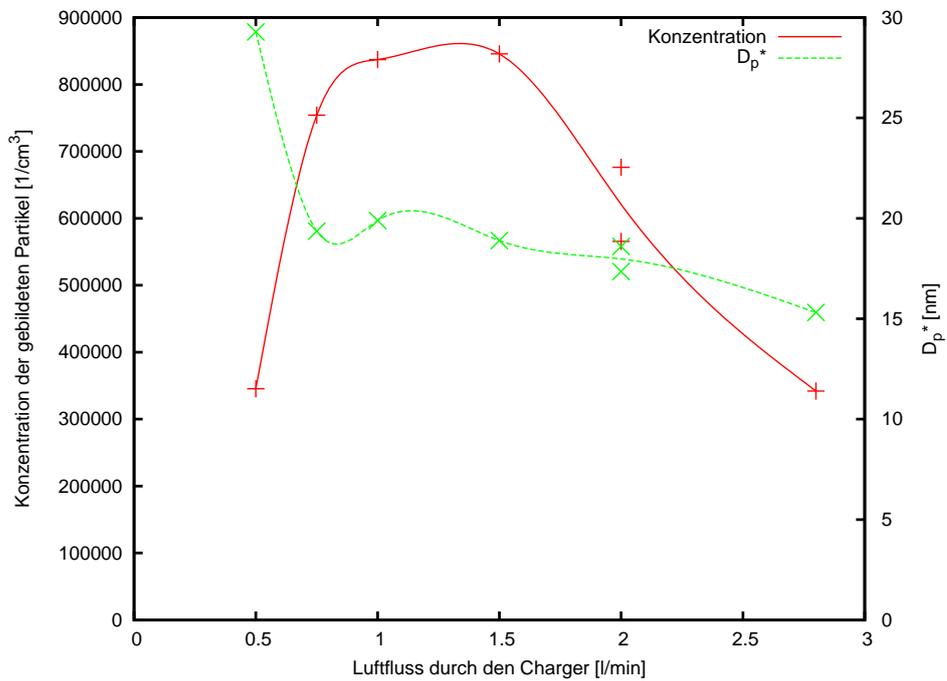


Abbildung 8.9: Konzentration und D_p^* der gebildeten Partikel bei unterschiedlicher Flussrate

8.4 Messung des Größenspektrums der gebildeten Partikel mit einem DMA

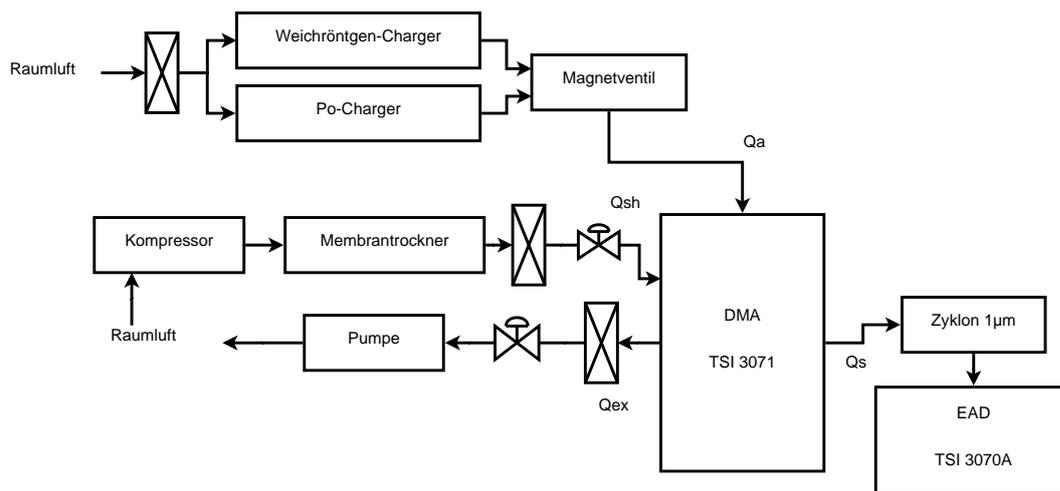


Abbildung 8.10: Setup zur Messung des elektrostatischen Mobilitätsspektrums der im Weichröntgen-Charger gebildeten Partikel

gleichen, mit ^{210}Po (*sim* 600 μCi) bestückten Charger eingesaugt. Mit einem nachgeschalteten 3-Weg Magnetventil konnte der Luftstrom entweder durch den Weichröntgen- oder den ^{210}Po -Charger geleitet werden. Als Partikeldetektor wurde ein EAD (3070A, TSI, USA) mit vorgeschaltetem Zyklon (Abscheidegröße 1 μm) verwendet. Bei diesen Versuchen wurde der EAD als Faraday-Cup-Elektrometer verwendet. Die Sheath-Air wurde mit einem Membrantrockner (VarioDry FRL SF 0010, Donaldson, USA) aufbereitet, gefiltert und mit einem Ventil reguliert. Die Spannung an der Zentralelektrode des DMA war negativ, d. h. es wurde das Mobilitätsspektrum der positiv geladenen Partikel gemessen.

Typische Messergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Die beiden Messungen *X-Ray on* wurden an verschiedenen Tagen gemacht. Wie zu sehen ist, ist die Größenverteilung der positiv geladenen, im Weichröntgen-Charger gebildeten Partikel in guter Näherung log-normalverteilt, wobei das Maximum der Verteilung zwischen 20 und 30 nm liegt. Bei Verwendung des Weichröntgen-Chargers mit ausgeschalteten Ionizern (*X-Ray off*), wie auch mit dem ^{210}Po -Charger konnte keine Partikelbildung gemessen werden. Die Ergebnisse der weiter oben angeführten Größensmessung mit CPC und EAD stimmen in etwa mit diesen Messungen mit einem DMA, d. h. die gebildeten Partikel veränderten im DMA ihre Größe nicht. Die Aufenthaltsdauer im DMA betrug etwa 2 s bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von $< 10\%$.

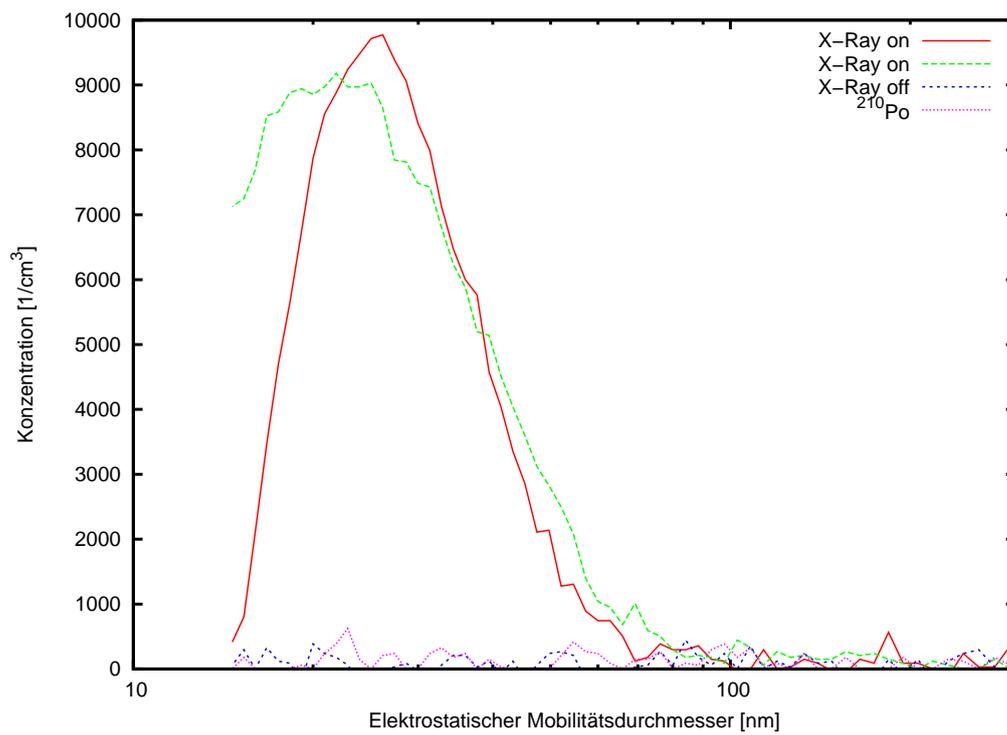


Abbildung 8.11: Typische Mobilitätsspektren der im Weichröntgen-Charger gebildeten Partikel

8.4.1 Messung des Größenspektrums der gebildeten Partikel in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit

Da sich eine Abhängigkeit der Partikelbildung im Weichröntgen-Charger von der relativen Luftfeuchtigkeit gezeigt hat und eine Messung der geladenen Partikel mit einem DMA auch möglich war, bot es sich an, eine Messung des elektrostatischen Mobilitätsspektrums bei verschiedenen hoher Luftfeuchtigkeit im Charger zu machen.

Dazu wurde grundsätzlich das Setup vom vorherigen Versuch verwendet. Als Partikeldetektor wurde diesmal ein CPC (UCPC 3025, TSI, USA) verwendet, da dieser weitaus geringere Partikelkonzentrationen als ein EAD messen kann. Die befeuchtete Luft wurde folgendermaßen erzeugt: Luft aus dem Membrantrockner wurde gefiltert und sowohl auf einem Weg durch den Befeuchter geleitet als auch auf einem zweiten Weg mit einem Schlauch daran vorbei (Abb. 8.12). Die beiden Luftströme wurden anschließend wieder über ein T-Stück vereinigt. Mit Schlauchklemmen konnte die Mischung aus trockener und befeuchteter Luft geregelt werden. Dieser Luftstrom war stets größer als für den DMA benötigt, weshalb anschließend ein weiteres T-Stück eingebaut war, von dem ein Ende gegen die Atmosphäre offen war, wodurch die überschüssige Luft ausströmen konnte. Anschließend wurde die Luftfeuchtigkeit und Temperatur gemessen (HMI38, Vaisala, Finnland) und die Luft in die beiden Charger geleitet.

Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 8.13 zu sehen. Es wurde dabei sowohl die relative Feuchte (RH) als auch die Flussrate durch den Charger variiert (indem der angesaugte Luftstrom des CPC verändert wurde). Eine Kontrollmessung mit dem ^{210}Po -Charger ergab lediglich ein schwaches Rauschen des CPC über den gesamten Größenbereich. Mit diesem Charger konnte also nur eine geringe Anzahl an Partikeln festgestellt werden, die aber als „Hintergrund“ betrachtet werden können. Mit dem Weichröntgen-Charger konnte jedoch wie in den vorigen Messungen eine Partikelbildung festgestellt werden. Bei einem Luftfluss durch den Charger von 1,3 l/min ist ein Zusammenhang des Spektrums der gebildeten Partikel mit der relativen Luftfeuchtigkeit zu sehen. Bei höherer Luftfeuchtigkeit konnte sowohl eine höhere Partikelkonzentration als auch ein größerer mittlerer Durchmesser der Partikel gemessen werden. Interessanterweise wurden bei einer Flussrate von 0,3 l/min kaum bzw. nur wenige große gebildete Partikel gemessen.

8 Nanopartikelbildung unter Weichröntgenstrahlung

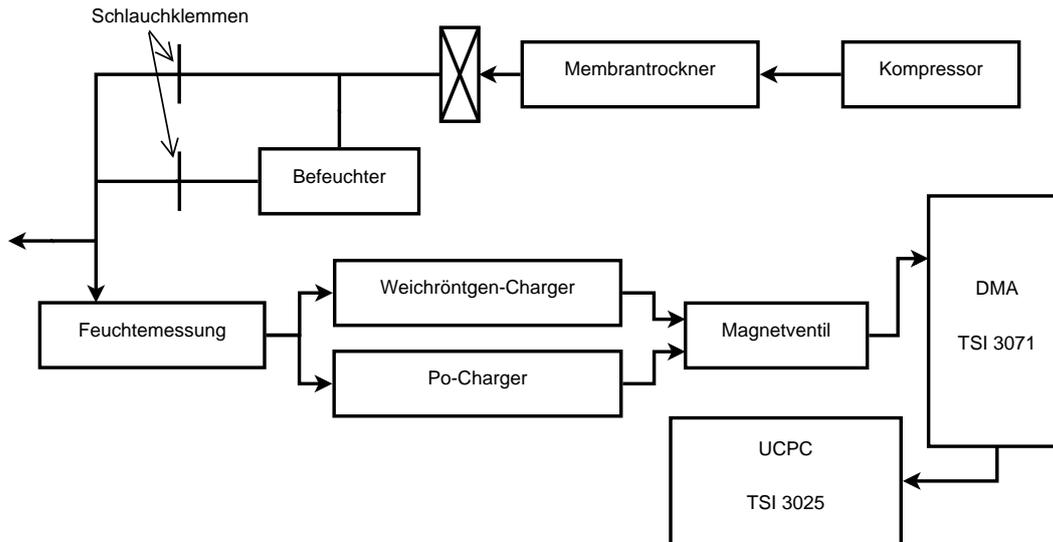


Abbildung 8.12: Setup zur Messung des elektrostatischen Mobilitätsspektrums der gebildeten Partikel in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit im Charger

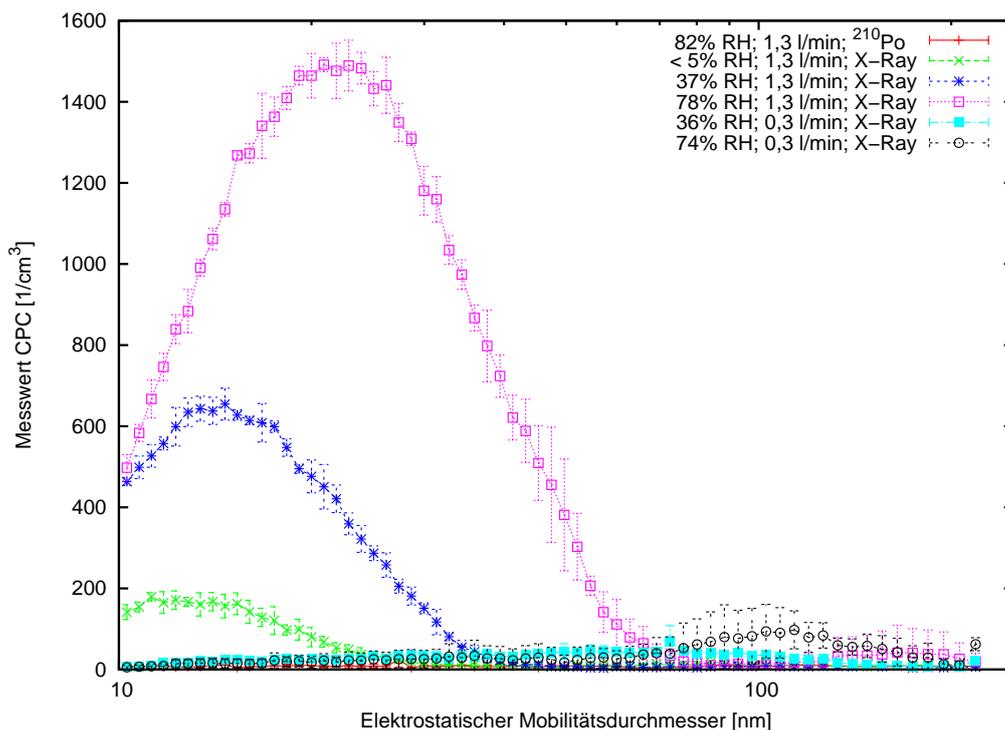


Abbildung 8.13: Elektrostatische Mobilitätsspektren der im Weichröntgen-Charger gebildeten positiv geladenen Partikel bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit und Flussrate durch den Charger

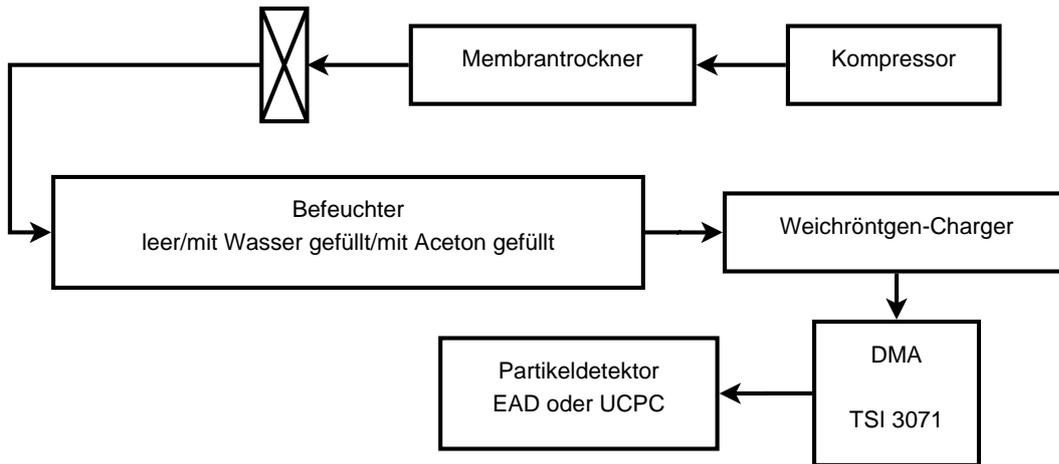


Abbildung 8.14: Setup zur Messung der Partikelbildung in Luft mit Acetondampf unter Weichröntgenstrahlung

8.5 Partikelbildung in Luft mit Acetondampf

In einem weiteren Versuch wurde der Frage nachgegangen, ob auch eine Partikelbildung im Weichröntgen-Charger stattfindet, wenn dieser mit Luft und Acetondampf (statt Wasserdampf) durchspült wird. Das Setup für diese Messung war ähnlich den Vorherigen. Trockene Luft aus dem Membrantrockner wurde gefiltert und durch einen nun mit Aceton gefüllten Befeuchter geleitet. Die so mit Acetondampf angereicherte Luft wurde anschließend in die beiden Charger geführt, danach folgten Magnetventil, DMA und Partikeldetektor. Als Detektoren wurde bei einem Versuch ein EAD (3070A, TSI, USA) verwendet, bei einem weiteren ein CPC (UCPC 3025, TSI, USA).

In Abbildung 8.15 ist ein Messergebnis zu sehen, bei dem mit Wasser befeuchtete Luft, mit Aceton befeuchtete Luft und trockene Luft aus dem Membrantrockner miteinander verglichen wurden. Als Detektor wurde der EAD als Faraday-Cup-Elektrometer verwendet. Die Messung mit Wasser im Befeuchter zeigt eine typische Verteilung wie in den obigen Versuchen. Bei der Verwendung von Aceton im Befeuchter konnte, ebenso wie bei trockener Luft, keine Partikelbildung gemessen werden.

Das Ergebnis einer weiteren Messung ist in Abbildung 8.16 dargestellt. Hier wurde erst eine Messung mit leerem Befeuchter, dann eine mit Aceton gefülltem Befeuchter und anschließend wieder eine Messung mit leerem Befeuchter gemacht. Als Partikeldetektor wurde bei dieser Messung ein CPC verwendet. Bei der ers-

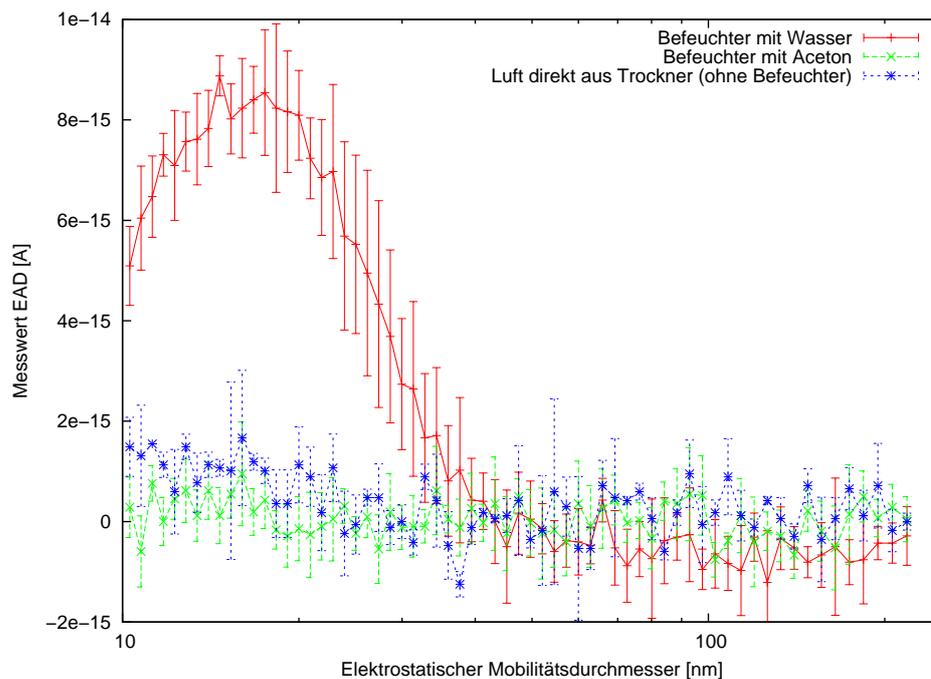


Abbildung 8.15: Elektrostatische Mobilitätsspektren der gebildeten Partikel bei Verwendung von trockener Luft, mit Wasser befeuchteter Luft und mit Aceton befeuchteter Luft

ten Messung wurden noch geringe Partikelkonzentrationen bei < 30 nm gemessen. Dies kann jedoch auf noch verbliebene Verunreinigungen (durch ein zu kurzes Spülen des Messsystems) zurückgeführt werden. Auch bei der Messung mit Aceton ist dieses Ansteigen zu sehen, aber bereits in etwa um eine Größenordnung geringer. In der abschließenden Messung mit dem leeren Befeuchter ist nur mehr ein Hintergrundrauschen des CPC zu sehen. Es konnte also auch in diesem Versuch keine Partikelbildung im Weichröntgen-Charger bei Verwendung von trockener Luft mit Acetondampf gemessen werden.

Zu einer ähnlichen Thematik haben auch Kiendler-Scharr *et al.* (2009) eine Publikation veröffentlicht [20]. Darin werden Messergebnisse vorgestellt die gezeigt haben, dass Isopren-Emissionen eine Neubildung von Partikeln verhindern.

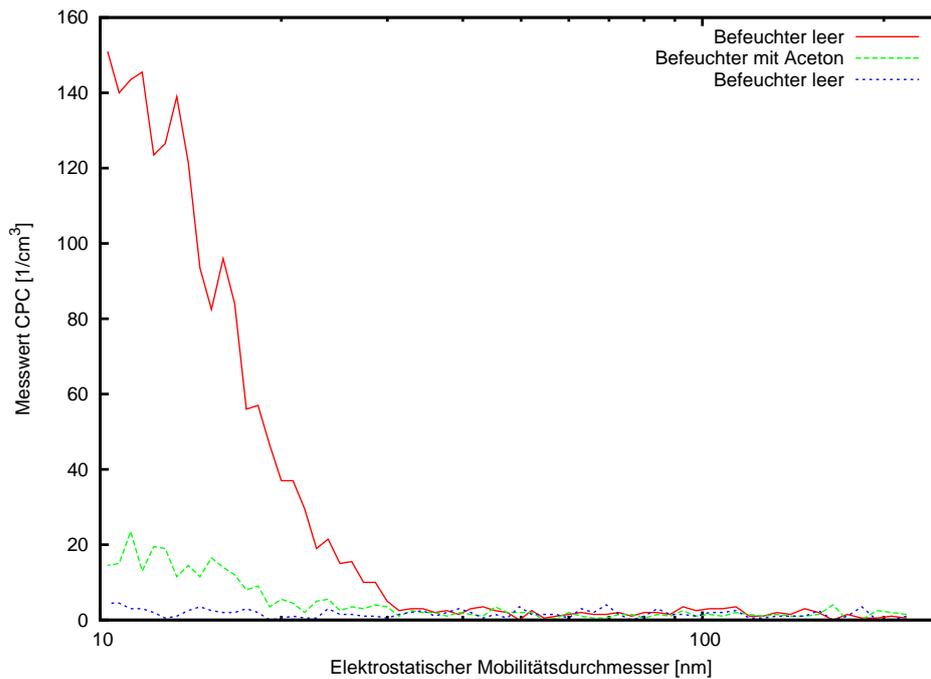


Abbildung 8.16: Elektrostatische Mobilitätsspektren der gebildeten Partikel bei leerem und mit Aceton gefülltem Befeuchter

8.6 Zeitverhalten und Materialabhängigkeit der Partikelbildung des Weichröntgen-Chargers

In diesem Versuch sollte abgeklärt werden, ob die Partikelbildung im Weichröntgen-Charger von dem Material abhängt, aus dem der Charger gefertigt ist. Eventuell besteht die Möglichkeit, dass durch die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Metalloberfläche Partikel generiert werden. Außerdem soll an dieser Stelle auch das Zeitverhalten der Partikelbildung diskutiert werden.

Der Charger selbst ist aus Aluminium gefertigt. Um mit einem vertretbaren Aufwand untersuchen zu können, wie sich das verwendete Material auf die Partikelbildung auswirkt, wurden 0,1 mm dicke Bleche verschiedener Metalle im zylindrischen Teil des Chargers über das Aluminium gelegt. Die konischen Teile des Chargers blieben unbedeckt. Die verwendeten Metalle waren Edelstahl, Messing und Kupfer.

Um die Metallabhängigkeit zu messen, wurde das Setup gewählt wie es in Abbildung 8.17 schematisch dargestellt ist. Gefilterte Luft aus dem Membrantrockner wurde befeuchtet, um die Partikelbildung zu stabilisieren. Anschließend wurde die Luftfeuchtigkeit und Temperatur der befeuchteten Luft gemessen, um sicherzustel-

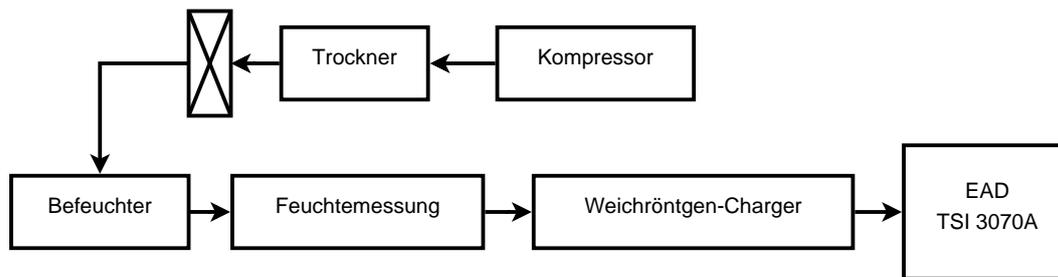


Abbildung 8.17: Setup zur Untersuchung der Materialabhängigkeit der Partikelbildung

len, dass keine starken Schwankungen auftreten. Danach wurde die Luft durch den Weichröntgen-Charger geleitet und die Längenkonzentration der gebildeten Partikel mit dem EAD gemessen.

8.6.1 Zeitverhalten

Erst soll an dieser Stelle auf das Zeitverhalten des Weichröntgen-Chargers eingegangen werden, da sich besonders bei diesem Versuchsaufbau herausgestellt hatte, dass die Partikelbildung zeitlich nicht konstant ist, sondern starken Schwankungen unterliegt. In Abbildung 8.18 und 8.19 ist der Plot einer Messung ohne Metalleinlage dargestellt. Im ersten Bild ist das Verhalten der Partikelbildung beim Einschalten der Ionizer dargestellt. Zu Versuchsbeginn ($t=0$ s) waren die Ionizer ausgeschaltet. Zu $t=200$ s wurden die Ionizer eingeschaltet, was einen raschen Anstieg der gemessenen Aerosol-Längenkonzentration zur Folge hatte, die kurz darauf wieder auf etwa die Hälfte abfiel, aber stark schwankte. Dies ist ein typisches Verhalten des Weichröntgen-Chargers, wie es sich in vielen Messungen mit verschiedenen Messaufbauten zeigte. Weniger typisch ist das Absinken des Messwertes, das hier zwischen $t=1000$ s und $t=2500$ s gemessen wurde, aber auch dieses Verhalten wurde mehrmals mit verschiedenen Messaufbauten beobachtet. Ab $t=3000$ s begann sich in der hier dargestellten Messung die Schwankung der Längenkonzentration um einen in etwa konstanten Messwert von knapp 4 mm/cm^3 einzupendeln. Wie in Abbildung 8.19 zu sehen ist, die einen Zeitabschnitt von über 13 Stunden nach Einschalten der Ionizer darstellt, stellte sich diese starke Schwankung nie ein. Die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit waren, wie in den Diagrammen zu sehen ist, über den Messverlauf relativ konstant bei $24 \text{ }^\circ\text{C}$ und $65 \text{ } \%$.

8.6 Zeitverhalten und Materialabhängigkeit der Partikelbildung

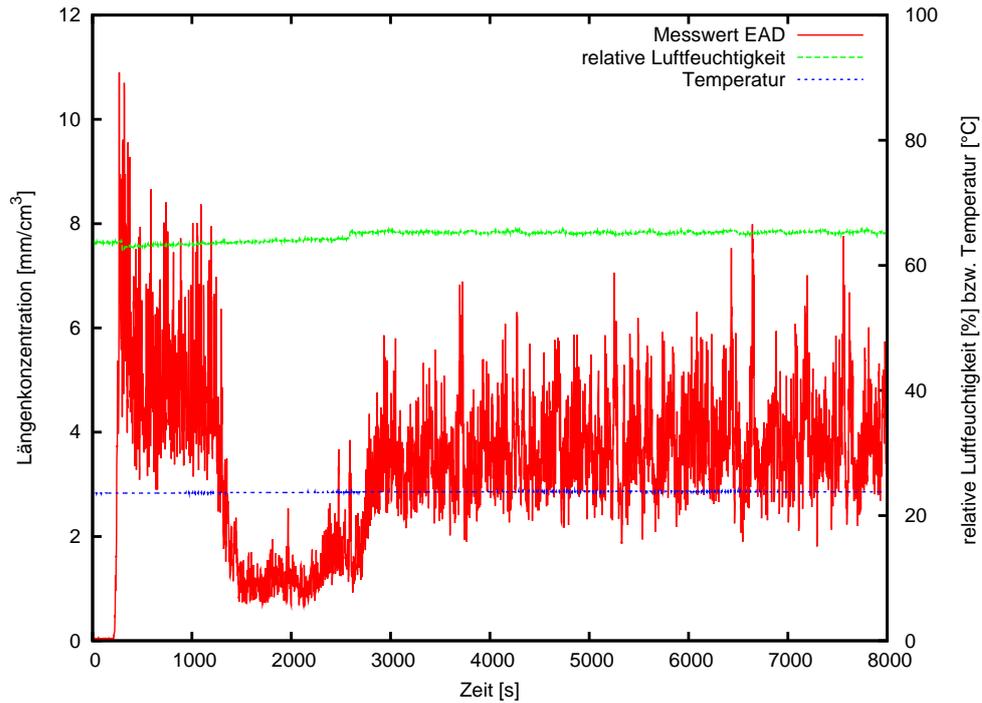


Abbildung 8.18: Zeitliche Änderung der Partikelbildung nach dem Einschalten der Ionizer

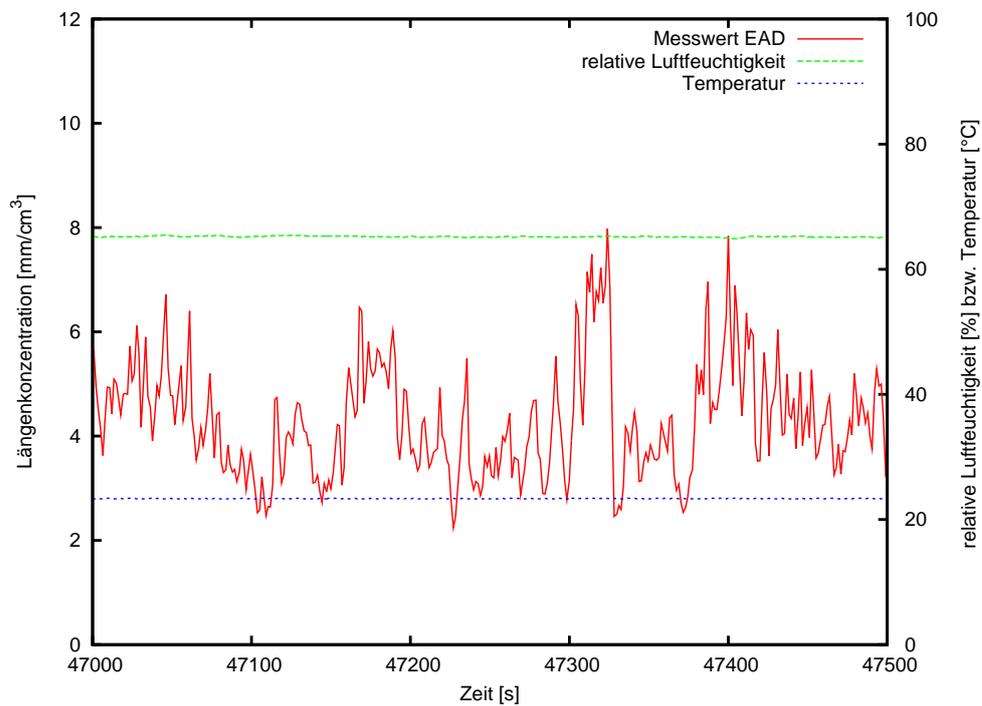


Abbildung 8.19: Verhalten der Partikelbildung etwa 13 Stunden nach dem Einschalten der Ionizer

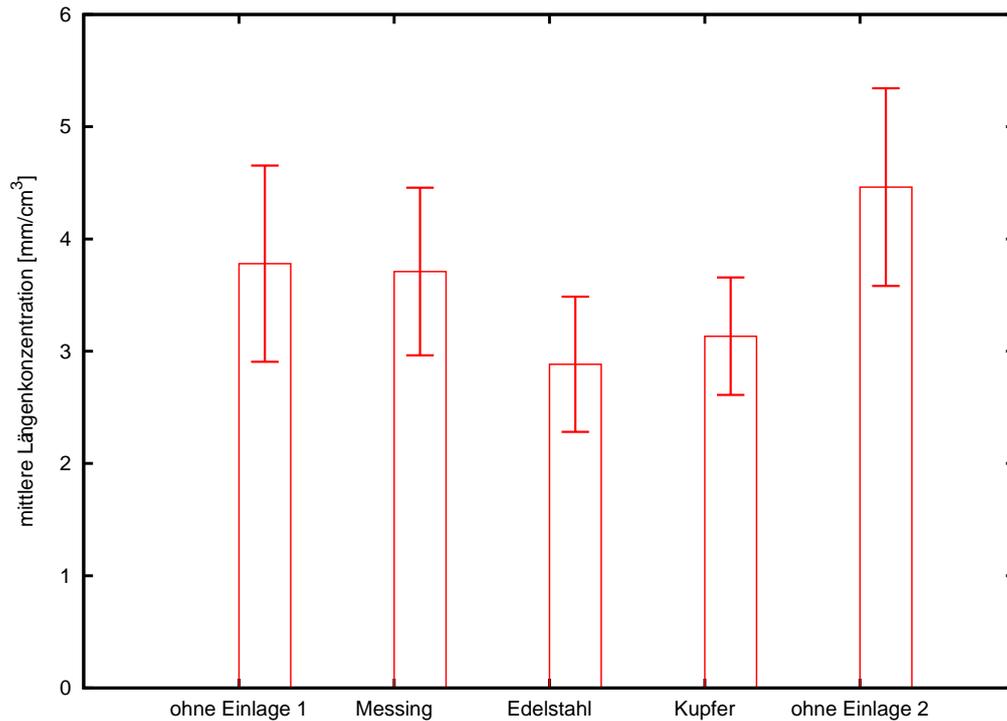


Abbildung 8.20: Materialabhängigkeit der Partikelbildung

8.6.2 Materialabhängigkeit

Um die Messungen mit den verschiedenen Metallblecheinlagen miteinander vergleichen zu können, wurde jeweils über die protokollierten Messwerte zwischen 4000 s und 8000 s nach Versuchsbeginn arithmetisch gemittelt sowie die Standardabweichung dieser Werte berechnet. Während der Messung wurde etwa alle 1,5 s ein Messwert aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.20 zu sehen. Die Darstellung der Messungen mit den verschiedenen Metallen entspricht der chronologischen Abfolge. Sowohl die erste wie auch die letzte Messung wurde ohne Metallblecheinlage durchgeführt. Wie zu sehen ist, konnte kein nennenswerter Unterschied zwischen den Messungen mit den verschiedenen Metallen festgestellt werden, da die Abweichung der Mittelwerte innerhalb der Schwankungen der Messwerte liegt. Jedoch muss hier natürlich berücksichtigt werden, dass der Weichröntgen-Charger mit den eingelegten Blechen nicht ganz ausgekleidet war, sondern nur im zylindrischen Teil. Die Differenz der beiden Mittelwerte der Messungen ohne Einlage ist beinahe so groß wie die der ersten Messung ohne Einlage und der Messung mit Edelstahl.

9 Partikelbeladung mit Weichröntgenstrahlung

In diesem Kapitel soll auf die Verwendung des Weichröntgen-Chargers als Charger für einen DMA eingegangen werden. Das Ziel dieser Messungen war es, die Effizienz der Partikelbeladung des Weichröntgen-Chargers mit der Effizienz eines radioaktiven Chargers zu vergleichen. Dabei sollte die Beladung von monodispersen und polydispersen Aerosolen in einem Größenbereich von etwa 10-200 nm untersucht werden.

Um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen, wurde parallel zum Weichröntgen-Charger ein baugleicher, mit ^{241}Am bestückter Charger verwendet. Zwischen den beiden Chargern konnte mit einem 3-Weg Magnetventil (Type 0330, Bürkert Fluid Control Systems, Deutschland), welches an den Aerosol-Auslässen der beiden Charger montiert war, umgeschaltet werden. Eine Beeinträchtigung der Messergebnisse aufgrund der Wärmeentwicklung des Magnetventils konnte nicht gemessen werden. Da die Reichweite von α -Strahlen in Luft nur etwa die Hälfte des Innendurchmessers des Chargers beträgt, hatte die verwendete ^{241}Am -Probe die Form eines zu einem offenen Ring gebogenen Streifens (siehe Abb. 9.1).

Als Testpartikel wurden Polystyrol Latex (PSL), Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat (DEHS)

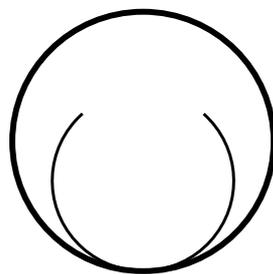


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung des Querschnitts des Chargers mit der eingelegten ^{241}Am -Probe

sowie Ferritin verwendet. PSL und DEHS wurden mit einem Collison-Zerstäuber zerstäubt. Dazu wurde PSL in reinem Wasser suspendiert bzw. DEHS in Isopropanol gelöst (Verdünnung: $\sim 0,01\%$). Nach der Zerstäubung wurden die generierten Aerosole durch einen Diffusionstrockner geleitet, um die jeweiligen Lösungsmittel zu verdampfen und so Aerosole aus festem PSL bzw. flüssigen DEHS-Tropfen zu erhalten. Bei Verwendung von monodispersen PSL-Dispersionen sollte ein so erzeugtes PSL-Aerosol im Idealfall auch monodispers sein, was aber durch verschiedene Faktoren wie durch das Alter der PSL-Suspension, die Qualität des verwendeten Zerstäubers, die Reinheit des Wassers und der Geräte, etc. beeinflusst wird. Ein zerstäubtes DEHS-Aerosol ist typischerweise polydispers (in etwa log-normalverteilt), wobei die Lage des Maximums der Verteilung über das Mischungsverhältnis DEHS/Isopropanol eingestellt werden kann. Für die Versuche mit monodispersen Aerosolen wurden die zerstäubten und getrockneten Aerosole noch anschließend mit einem DMA klassifiziert.

Das Ferritin-Aerosol wurde mit einem Elektrospray (3480, TSI Incorporated; MN, USA) erzeugt. Für die Messungen wurde als Pufferlösung eine Lösung von 20 mmol Ammonacetat in destilliertem Wasser verwendet. Diese Lösung hatte einen pH-Wert von 6.

9.1 Messungen mit monodispersen Aerosolen

Setup

Das Setup zur Messung der Partikelbeladung ist in Abbildung 9.2 dargestellt. Der Collison-Zerstäuber wurde mit trockener Druckluft betrieben. Nach der Zerstäubung der jeweils verwendeten Lösung und Verdampfung des Lösungsmittel im Diffusionstrockner wurde noch gefilterte Raumluft zugeführt. Dies war einerseits notwendig, um den benötigten Aerosolfluss von 1,3 l/min zu erreichen und andererseits ist das System über diesen so genannten Breath-Air Filter offen gegenüber der Atmosphäre bezüglich des Druckes. Letzteres ist eine sehr wichtige Voraussetzung für die meisten Aerosolmessungen, da die Messinstrumente meist daraufhin konzipiert sind, unter Atmosphärendruck zu arbeiten. Anschließend wurde das Aerosol in einem ^{210}Po -Charger in das Ladungsgleichgewicht gebracht und mit einem DMA (Vienna-Type) klassifiziert. Die Spannung an der Zentralelektrode des Classifier DMA war positiv, d. h. die klassifizierten Partikel waren sämtlich negativ gela-

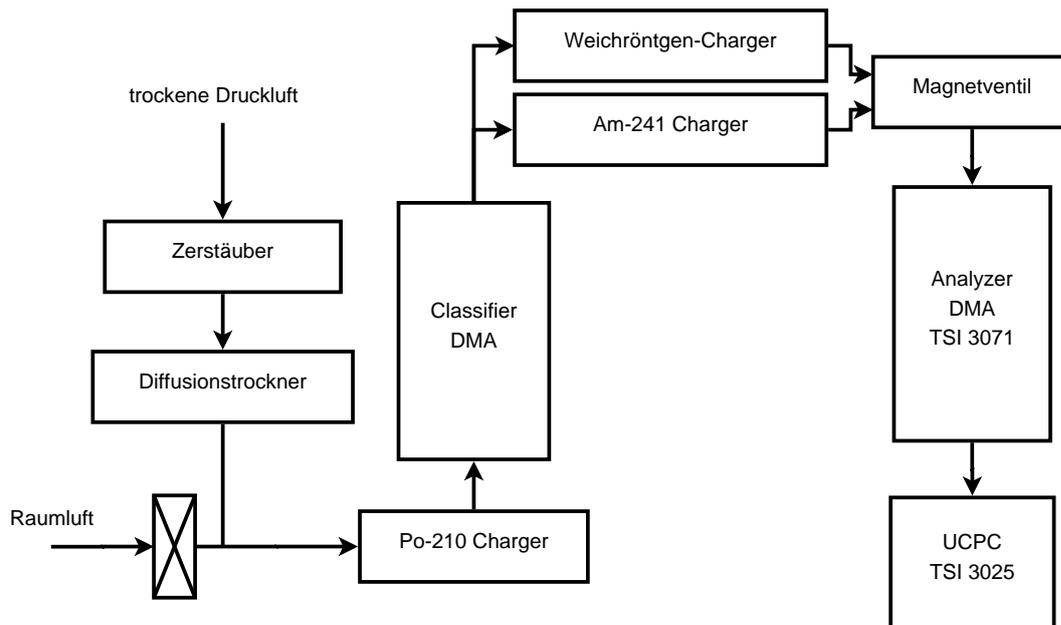


Abbildung 9.2: Setup zur Messung der Partikelbeladung von monodispersen Aerosolen durch den Weichröntgen-Charger im Vergleich mit einem ^{241}Am -Charger

den. Danach wurde das Aerosol zu den beiden parallelen Chargern (^{241}Am und Weichröntgen) geleitet, wobei, je nach Stellung des Magnetventils, immer nur einer der beiden Charger durchströmt wurde. Die Flussrate durch die Charger war bei diesen Versuchen 1,3 l/min. Nach diesem Beladungsvorgang wurde das Aerosol in den Analyzer-DMA (3071, TSI, USA) geleitet. Als Partikeldetektor diente ein CPC (UCPC 3025, TSI, USA). Die Spannung an der Elektrode des Analyzer-DMA war negativ. Der Messprozess wurde von einer für diesen Zweck entwickelten Software gesteuert. Ein typischer Messzyklus war dabei wie folgt: Umschalten auf den ^{241}Am -Charger (per Magnetventil) → Spülen des ^{241}Am -Chargers (typischerweise 200 s) → 3 Runs (Run = einmaliges Scannen des Größenspektrums mit dem DMA) → Umschalten auf den Weichröntgen-Charger → Spülen → 3 Runs → Umschalten auf den ^{241}Am -Charger → Spülen → 3 Runs.

Ergebnisse

Die Abbildungen 9.3 und 9.4 zeigen Ergebnisse von Messungen mit PSL. Dabei bedeutet *X-Ray* die Messung unter Verwendung des Weichröntgen-Chargers, *^{241}Am pre* die Referenzmessung mit dem ^{241}Am -Charger vor und *^{241}Am post* die Referenz-

renzmessung nach der Messung mit dem Weichröntgen-Charger. Die eingezeichneten Werte stellen jeweils den Mittelwert über die 3 Runs dar, die Fehlerbalken die Schwankungen. In den Abbildungen 9.5 bis 9.9 sind die Messergebnisse mit DEHS bei unterschiedlichen Classifier-Spannungen dargestellt.

Wie in den Diagrammen zu sehen ist, hat der Weichröntgen-Charger immer eine gleiche oder bessere Beladungseffizienz als der Referenz-Charger mit ^{241}Am . In den Abbildungen 9.3 bis 9.6 ist zu sehen, dass die Kurve des Weichröntgen-Chargers leicht in die Richtung größerer Partikel verschoben ist. Möglicherweise bedeutet das, dass die Partikel im Weichröntgen-Charger etwas anwachsen, allerdings ist die Auflösung des DMAs zu gering, um dies fundiert zu belegen. Jeweils links und rechts von den Hauptmaxima sind Nebenmaxima zu sehen. Dabei handelt es sich um mehrfach geladene Partikel. Betrachtet man z.B. Abbildung 9.4, so ist das Hauptmaximum bei 76 nm. Das Nebenmaxima bei 108 nm sind die doppelt geladenen Partikel aus dem Classifier¹. Bei dem Nebenmaximum bei 52 nm handelt es sich um doppelt geladene Partikel aus dem ^{241}Am - bzw. Weichröntgen-Charger. Genau genommen befindet sich auch im Hauptmaximum ein kleiner Anteil an mehrfach geladenen Partikeln, nämlich jene, die im Analyzer und Classifier gleich beladen waren. Dies wurde aber bei der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

Es soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass bei diesen Messungen nur eine geringe Partikelbildung beobachtet werden konnte (siehe Abb. 9.3, 9.4). Der Einfluss der Partikelbildung auf die Beladung wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht untersucht.

In Abbildung 9.10 wurden jeweils die gezählten Partikel an den Hauptmaxima miteinander verglichen. Dazu wurde für jede Messung der Maximalwert der gezählten Partikel bei Verwendung des Weichröntgen-Chargers auf den bei gleicher Größe gemessenen Referenzwert (^{241}Am) normiert. Es stellt sich allerdings die Frage, wie gerechtfertigt diese Betrachtung ist, da die Messkurven vom Weichröntgen-Charger im Vergleich zum ^{241}Am -Charger nicht einfach in der Konzentration um einen gewissen Faktor skaliert sind, sondern eine etwas andere Form aufweisen. Daher ist in Abbildung 9.11 ein weiterer Vergleich dargestellt bei dem jeweils die Flächen unter den Kurven der Hauptmaxima miteinander verglichen wurden.

In beiden Vergleichen zeigt sich, dass das Verhältnis der Beladung durch den Weichröntgen-Charger zu der Beladung durch den ^{241}Am -Charger in etwa pro-

¹einfach geladene 76 nm Partikel haben die gleiche elektrostatische Mobilität wie zweifach geladene 108 nm Partikel

9.1 Messungen mit monodispersen Aerosolen

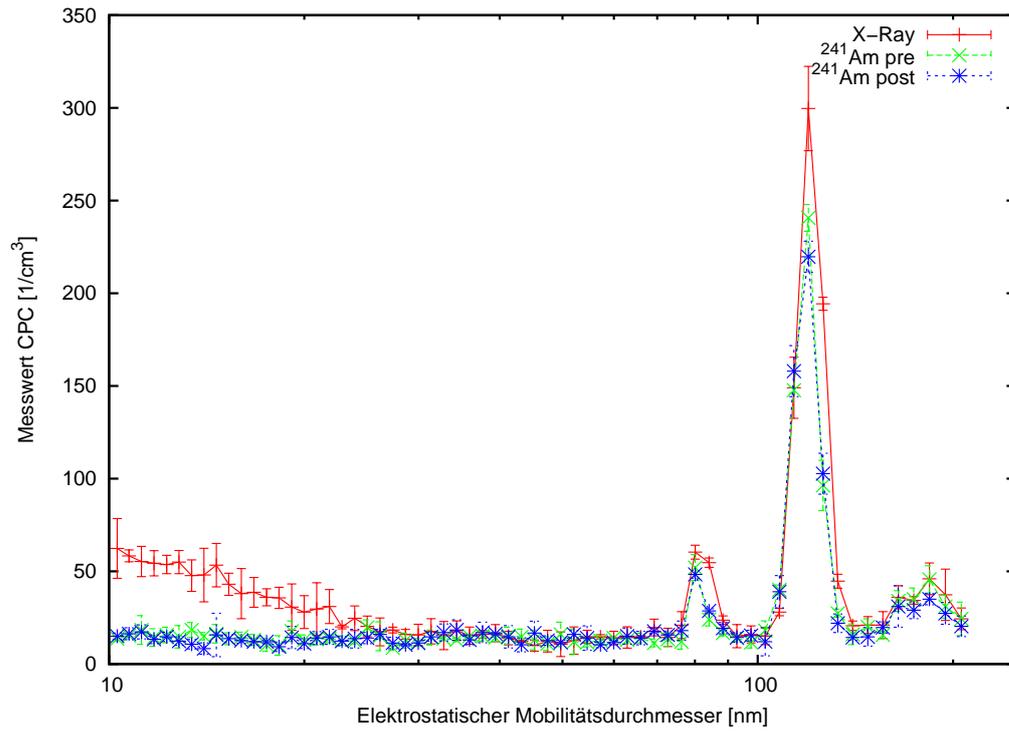


Abbildung 9.3: Messergebnis bei Verwendung von 100 nm PSL

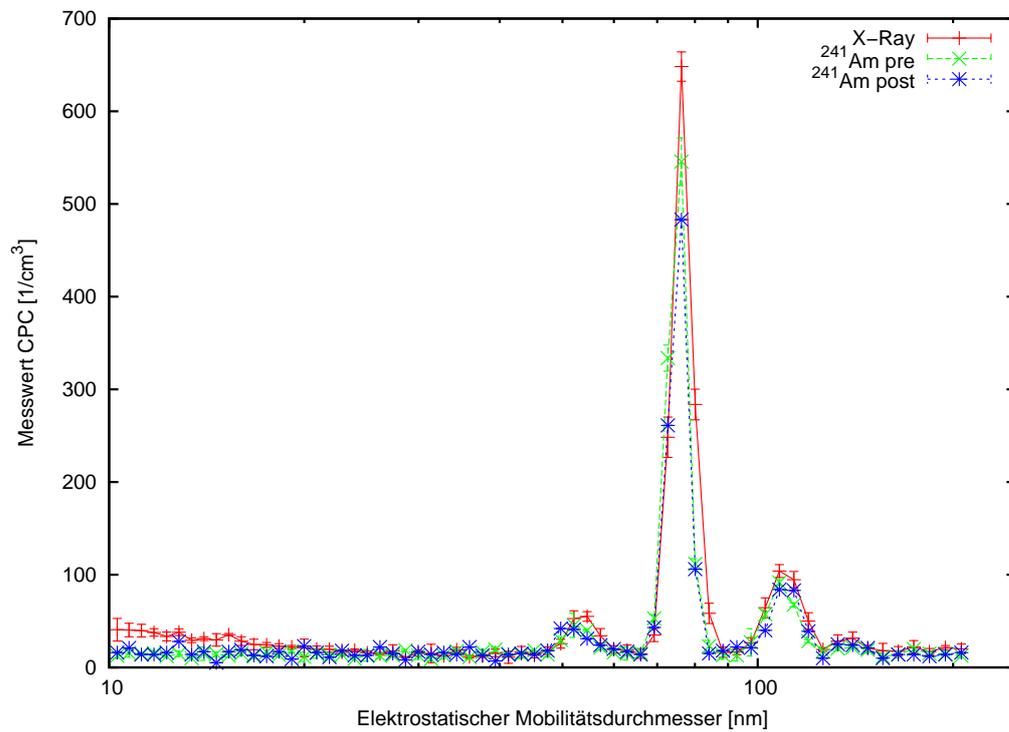


Abbildung 9.4: Messergebnis bei Verwendung von 60 nm PSL

9 Partikelbeladung mit Weichröntgenstrahlung

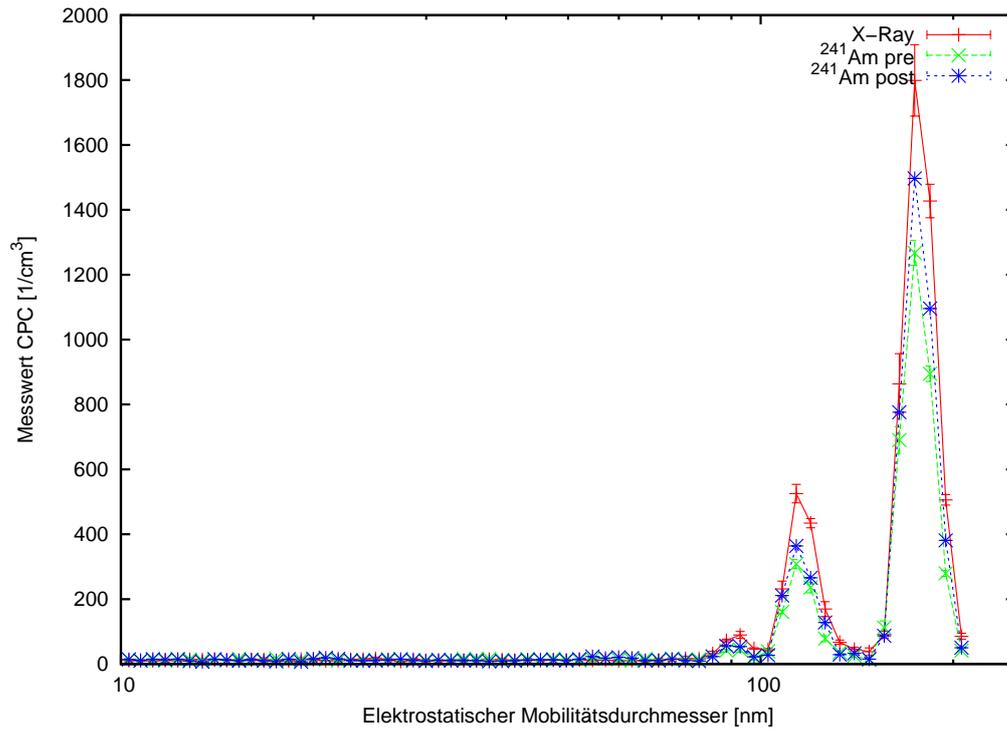


Abbildung 9.5: Messergebnis mit DEHS; 1013V Classifier-Spannung (174 nm)

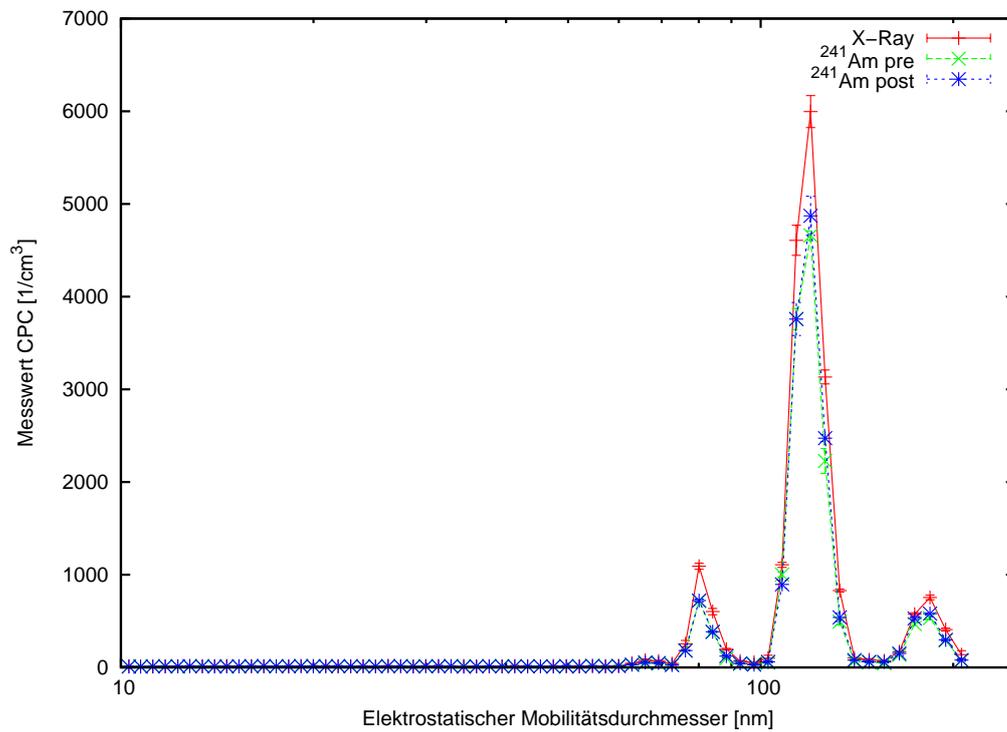


Abbildung 9.6: Messergebnis mit DEHS; 524V Classifier-Spannung (120 nm)

9.1 Messungen mit monodispersen Aerosolen

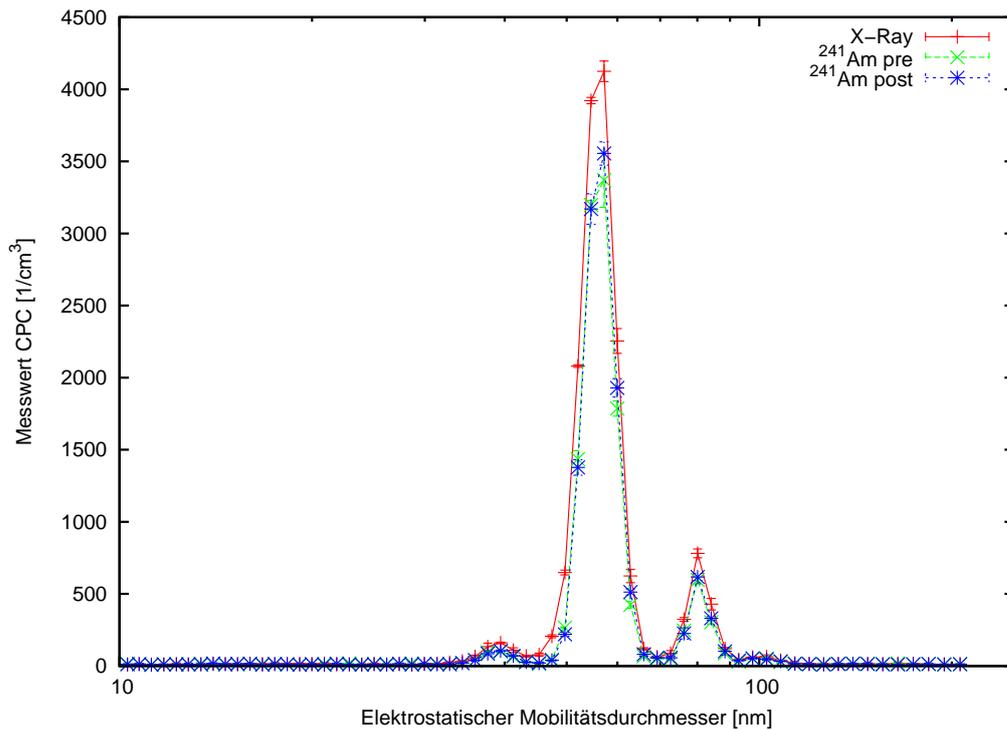


Abbildung 9.7: Messergebnis mit DEHS; 128V Classifier-Spannung (57 nm)

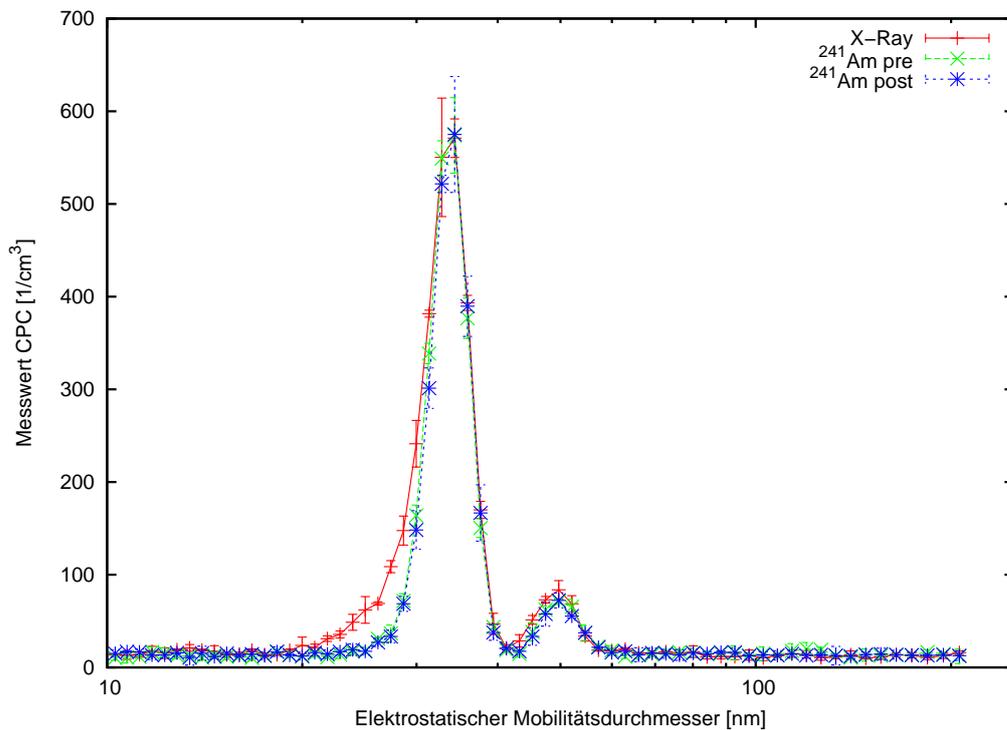


Abbildung 9.8: Messergebnis mit DEHS; 50V Classifier-Spannung (34 nm)

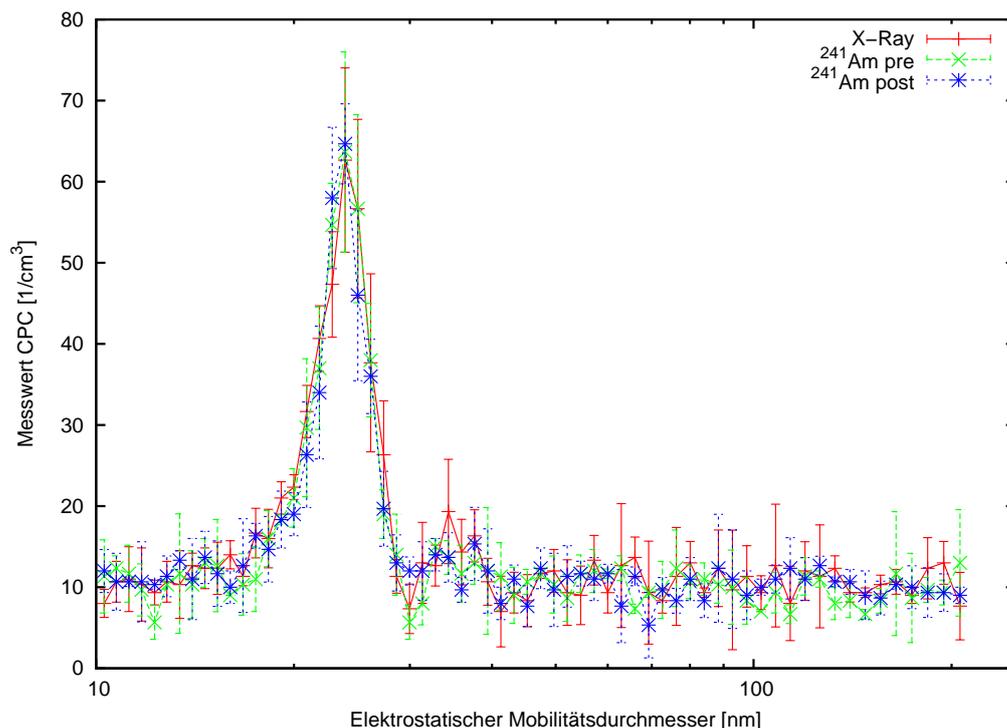


Abbildung 9.9: Messergebnis mit DEHS; 25V Classifier-Spannung (24 nm)

portional zum Logarithmus des Partikeldurchmessers ist. Beim größten gemessenen Durchmesser von 174 nm ist die Zahl der geladenen Partikel durch den Weichröntgen-Charger um 35-40 % höher als durch den ^{241}Am -Charger. Beim kleinsten gemessenen Durchmesser von 24 nm ist die Beladung beider Charger gleich. Auch bei 34 nm sind die gemessenen Maximalwerte deckungsgleich, jedoch ist die Verteilung des Weichröntgen-Chargers auf der Seite der kleineren Partikel breiter. Die Verteilungsbreite ist bei allen Messungen mit größeren Partikeldurchmessern bei Verwendung des Weichröntgen-Chargers ebenfalls breiter als bei Verwendung des ^{241}Am -Chargers.

9.2 Messungen mit einem Nano-DMA

Die bisher diskutierten Messergebnisse zeigen eine höhere Beladungseffizienz der Partikel durch den Weichröntgen-Charger im Vergleich zu einem ^{241}Am Charger, die mit abnehmender Partikelgröße abnimmt. Bei den kleinsten gemessenen Partikeln ist die Beladung mit beiden Chargern gleich. Es stellt sich daher die Frage, ob die Beladung durch den Weichröntgen-Charger relativ zu ^{241}Am bei noch klei-

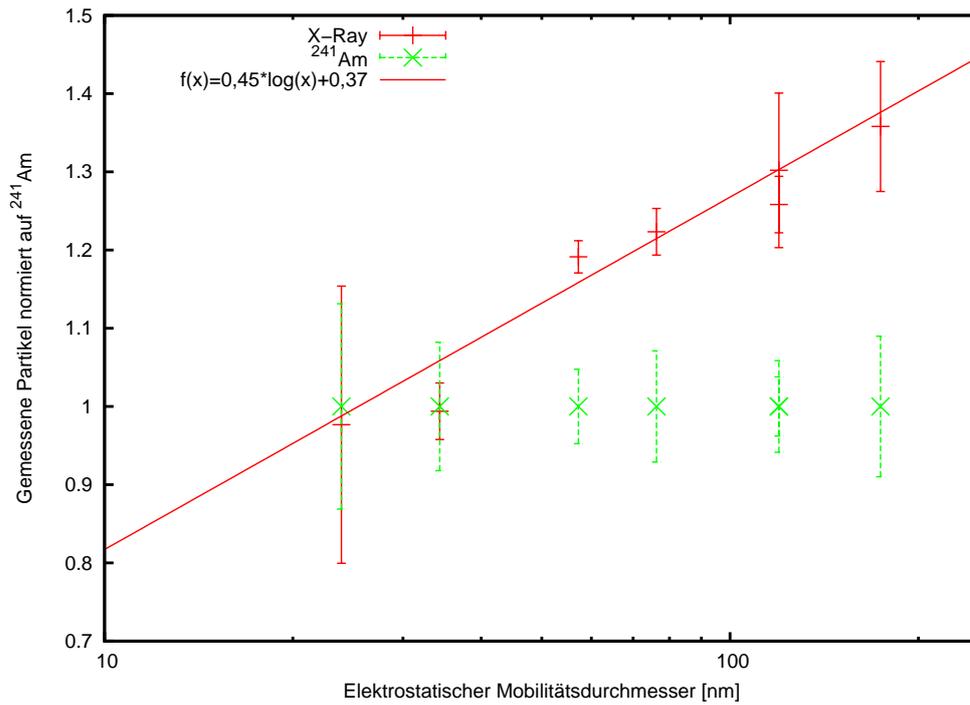


Abbildung 9.10: Vergleich der gemessenen maximalen Partikelkonzentrationen

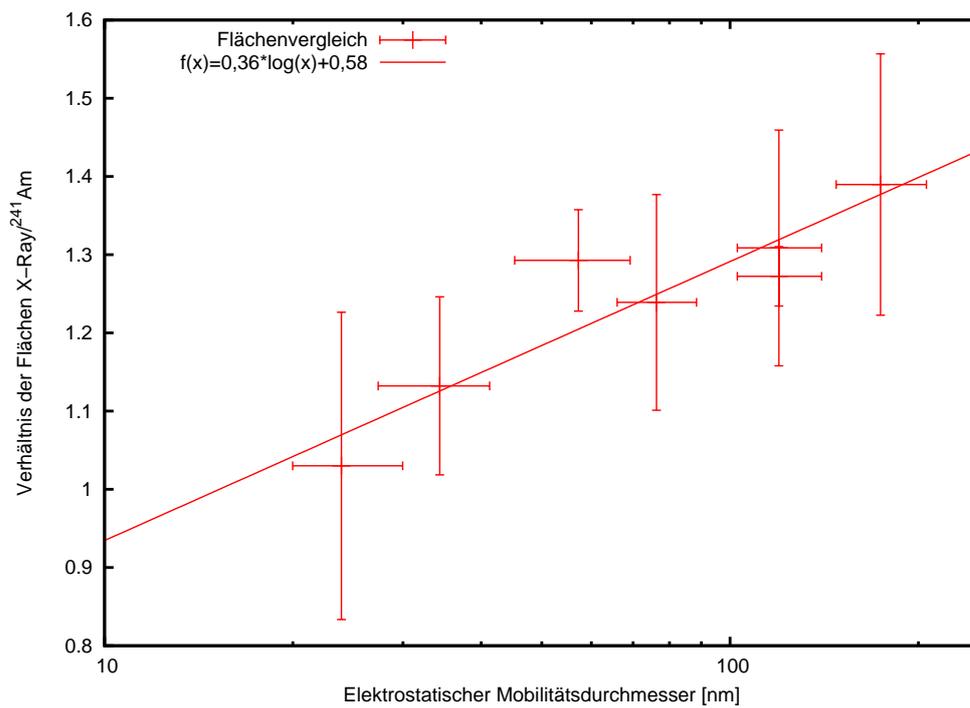


Abbildung 9.11: Vergleich der Flächen unter den Maximalkurven. Die Fehlerbalken für den Durchmesser stellen die berücksichtigte Breite zur Berechnung der Flächen dar.

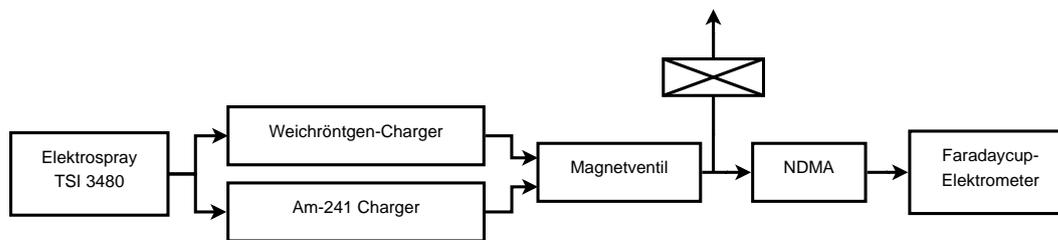


Abbildung 9.12: Setup zur Messung der Partikelbeladung mit dem NDMA

neren Partikeln diesem Trend folgt und unter 1 fällt oder bei 1 bleibt. Aus diesem Grund wurde eine weitere Messung mit einem Nano-DMA (NDMA, Vienna Type) durchgeführt, der einen niedrigeren Größenbereich abdeckt. Als Aerosolpartikel wurden bei diesem Versuch Ferritin-Proteine verwendet, die mit einem Elektrospray zersprüht wurden.

Setup

Das Setup ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Das im Elektrospray erzeugte Ferritin-Aerosol wurde durch den eingebauten ^{210}Po Charger in ein Ladungsgleichgewicht gebracht² und anschließend in die parallelen Charger geleitet. Das Magnetventil zum Umschalten zwischen den beiden Chargern wurde hier manuell bedient. Ein Breath-Air Filter zwischen Magnetventil und DMA sorgte für einen Druckausgleich zur Atmosphäre. Anschließend wurde das Aerosol in den NDMA geleitet. Als Detektor diente ein direkt an den DMA aufgeschraubtes Faraday-Cup-Elektrometer (FCE). Die Flussrate durch den Charger war bei diesen Messungen 2,3 l/min.

Ergebnisse

Die Messergebnisse mit dem NDMA sind in Abbildung 9.13 dargestellt. Wie bei obigen Messungen bezeichnet auch hier *X-Ray* die Messung unter Verwendung des Weichröntgen-Chargers, wobei hier über 11 Runs gemittelt wurde. $^{241}\text{Am pre}$ bezeichnet die Referenzmessung mit dem ^{241}Am -Charger vor und $^{241}\text{Am post}$ die Referenzmessung nach der Messung mit dem Weichröntgen-Charger.

Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen wurden die Messdaten in diesem Experiment bereits durch die Steuerungssoftware auf die tatsächliche Verteilung

²Die Verwendung des eingebauten Chargers war notwendig, da sonst durch die hohe Beladung der Partikel durch den Elektrospray sämtliche Partikel im Gerät hängen geblieben wären.

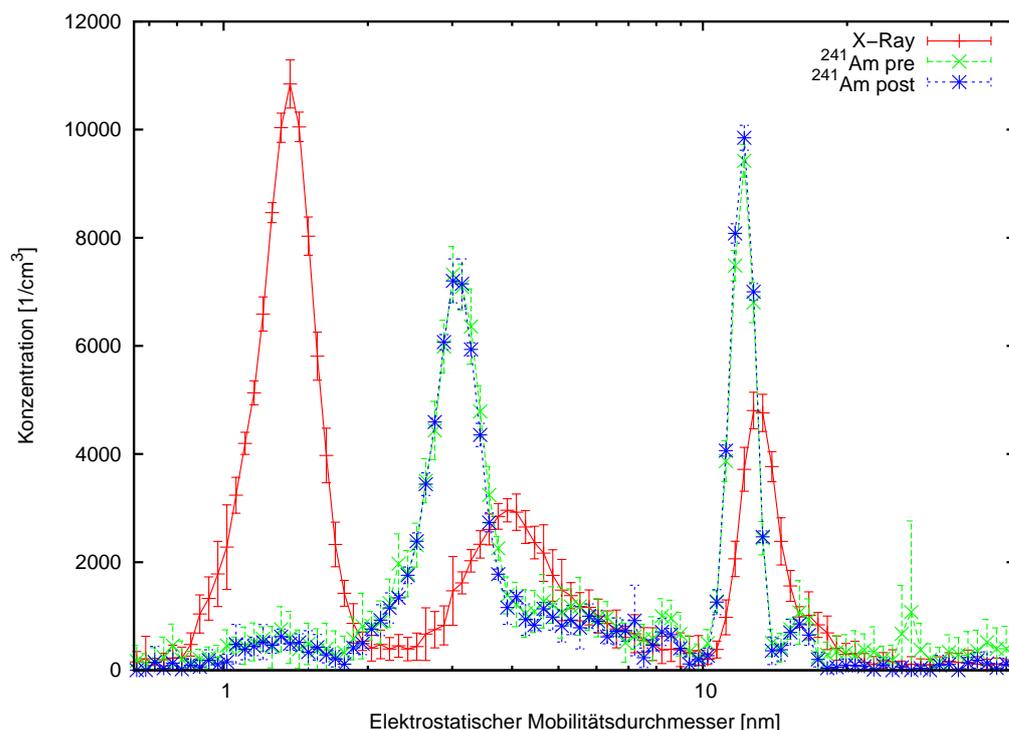


Abbildung 9.13: Ergebnisse der Messungen mit dem PDMA

des Eingangs-Aerosols hochgerechnet, wobei für die Ladungswahrscheinlichkeit die Fuchsverteilung angenommen wurde. Der Peak bei 12 nm sind die Ferritin-Partikel. Die gemessene Konzentration an Partikeln, welche mit dem Weichröntgen-Charger beladen wurden, ist hier nur halb so groß wie der Referenzwert. Außerdem ist eine deutliche Verschiebung des Maximums der Verteilung durch den Weichröntgen-Charger um etwa 1 nm zu sehen. Des Weiteren ist die Verteilungskurve der Messung mit dem Weichröntgen-Charger deutlich breiter. Die Halbwertsbreite der Messungen mit ^{241}Am ist 0,9 nm, während die der Messung mit Weichröntgenstrahlung 2,1 nm ist. Der Peak bei 3 nm sind Salze aus der Ammonacetat-Pufferlösung. Auch hier wurden weit weniger Partikel gemessen, die durch den Weichröntgen-Charger beladen wurden als durch den ^{241}Am -Charger. Wie vorhin, tritt auch hier eine Verschiebung des Maximums um etwa 1 nm in Richtung größerer Partikel auf sowie eine deutliche Verbreiterung der Verteilung. Der dritte Peak bei 1,4 nm sind mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ionen aus dem Charger die beim Weichröntgen-Charger eine um gut eine Größenordnung höhere Konzentration aufweisen als beim ^{241}Am -Charger.

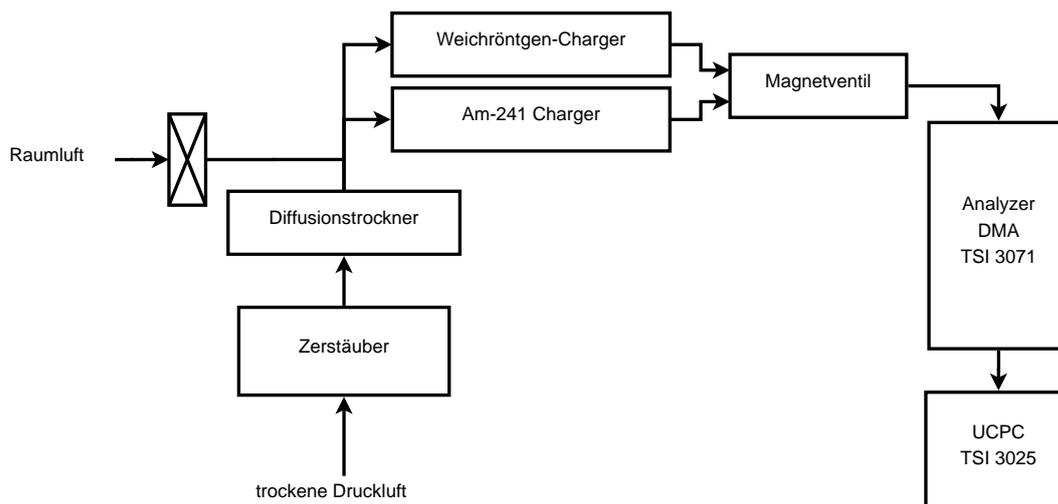


Abbildung 9.14: Setup zur Messung der Partikelbeladung eines polydispersen Aerosols

9.3 Messungen mit einem polydispersen Aerosol

Setup

Das Setup zur Messung der Partikelbeladung eines polydispersen Aerosols (Abb. 9.14) ist ähnlich dem Setup zur Messung von monodispersen Aerosolen (siehe Seite 78). Anstatt des Herausschneidens einer Mobilitätsfraktion mit einem Classifier-DMA wurde hier das zerstäubte Aerosol direkt in die parallelen Charger eingeleitet. Als Aerosol wurde DEHS verwendet.

Ergebnisse

Das Ergebnis eines Versuches mit einer zerstäubten, 0,01%-igen DEHS-Lösung ist in Abbildung 9.15 zu sehen. Mit dem ^{241}Am -Charger wurde eine polydisperse Verteilung mit einer Maximalkonzentration bei 80 nm gemessen. Die Verteilungen vor und nach der Weichröntgen-Charger-Messung sind annähernd identisch. Die Maximalkonzentration von der mit dem Weichröntgen-Charger gemessenen Verteilung liegt bei etwa 85 nm. Im Bereich > 100 nm ist die Verteilung deckungsgleich mit den Referenzwerten, jedoch liegen die Messwerte bei kleineren Partikeldurchmessern teils deutlich unterhalb der mit dem ^{241}Am -Charger gemessenen Werte.

Dies stellt eine Diskrepanz zu den Messergebnissen mit monodispersen Aerosolen dar. Denn während beim Vergleich von Weichröntgenstrahlung und ^{241}Am die

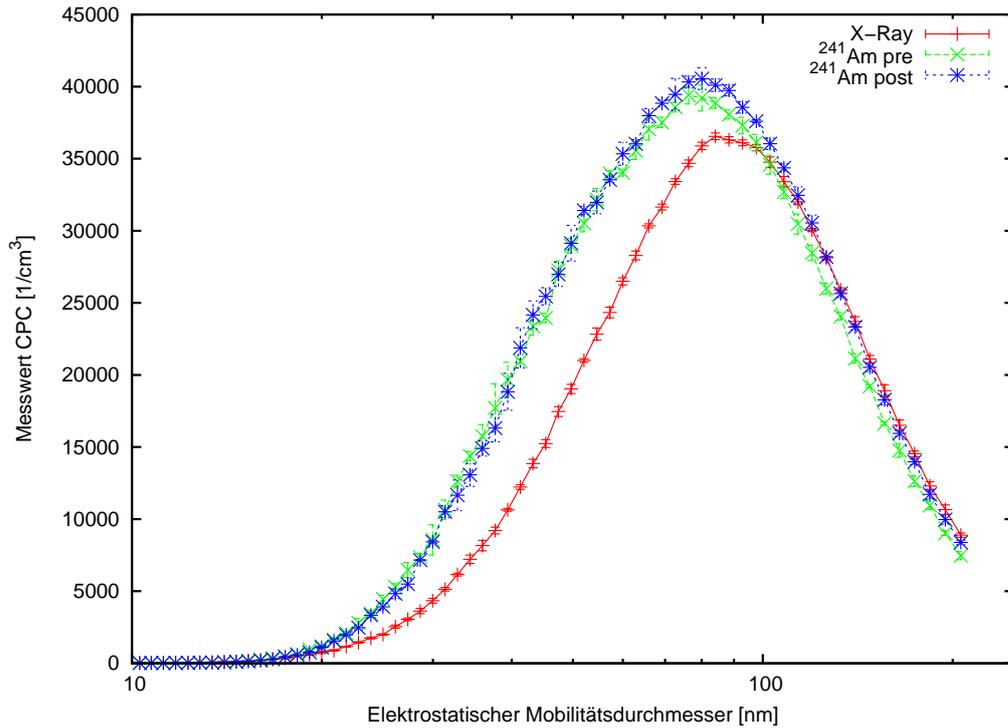


Abbildung 9.15: Messergebnis der Partikelbeladung eines polydispersen DEHS Aerosols

Messwerte des Weichröntgen-Chargers bei monodispersen Aerosolen stets höher oder gleich den Referenzwerten sind, ist bei der Messung eines polydispersen Aerosols das Gegenteil der Fall, nämlich dass die Messwerte des Weichröntgen-Chargers (bis auf die Randbereiche) stets kleiner oder gleich den Referenzwerten sind.

In Abbildung 9.16 sind die Messungen mit den beiden Chargern bei jeder Größe normiert auf die Werte vom ^{241}Am -Charger dargestellt, wobei die Messwerte von Partikeln < 20 nm aufgrund der dort niedrigen Konzentrationen vernachlässigt wurden. Es ist ebenfalls ein Anstieg der Partikelbeladung des Weichröntgen-Chargers im Vergleich zum ^{241}Am -Charger zu sehen. Allerdings ist dieses Verhältnis über einen sehr großen Bereich < 1 . Die Ursache für dieses Verhalten ist bislang ungeklärt und bedarf einer genaueren Untersuchung.

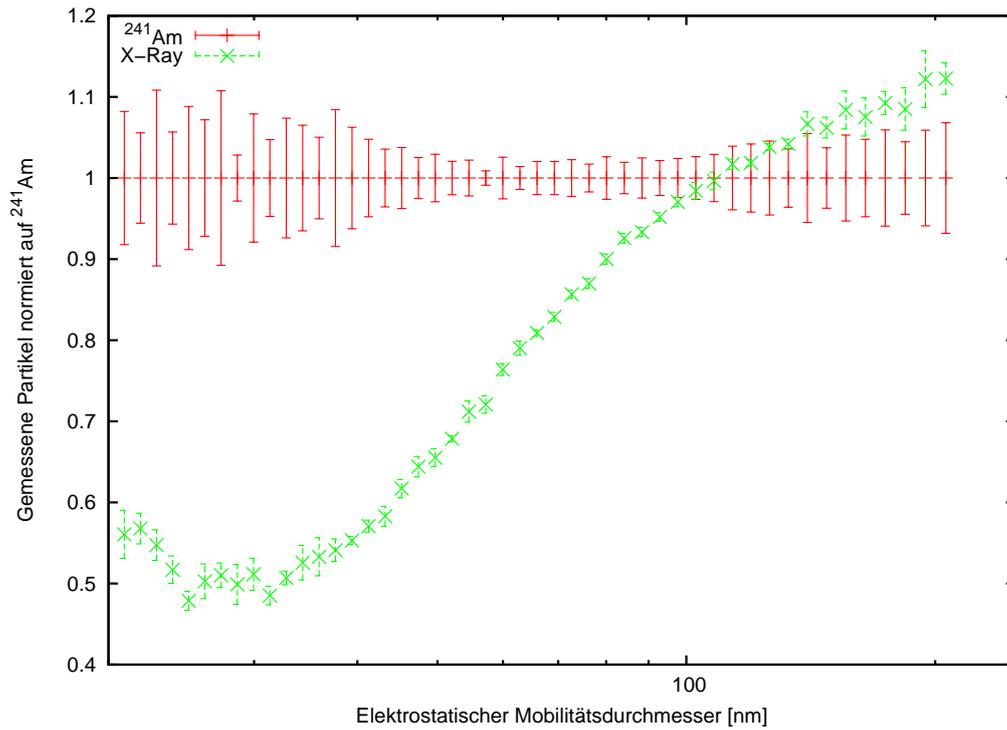


Abbildung 9.16: Vergleich der gemessenen Partikelkonzentrationen in jedem Größenkanal, normiert auf die Messwerte mit dem ²⁴¹Am-Charger. Die Messwerte von Partikeln < 20 nm wurden aufgrund der dort niedrigen Konzentrationen aus der Betrachtung ausgeschlossen.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurde die elektrostatische Partikelbeladung von Aerosolteilchen durch Weichröntgenstrahlung sowie die Nanopartikelbildung unter dem Einfluss von Weichröntgenstrahlung experimentell untersucht. Es wurde auch das Mobilitätsspektrum der durch die Weichröntgenstrahlung gebildeten Ionen beider Polaritäten gemessen. Außerdem wurden die wichtigsten theoretischen Berechnungen der Ladungsverteilung von Aerosolteilchen durch bipolare Diffusionsbeladung wie auch die vorhandene Literatur zum Thema der elektrostatischen Partikelbeladung durch Weichröntgenstrahlung behandelt.

10.1 Ionenspektrum

Das Spektrum der durch die Weichröntgenstrahlung gebildeten Ionen zeigte eine ähnliche Verteilung wie das jener Ionen, die durch eine radioaktive Quelle erzeugt wurden. Jedoch konnte durch die Weichröntgenstrahlung eine höhere Ionenkonzentration erzielt werden. Die gemessene Konzentration erwies sich aber als stark abhängig von der Geometrie der verwendeten Ionisationskammer bzw. der Wegstrecke der Ionen von der Erzeugung bis zum Detektor. Bei verschiedenen Flussraten durch die Ionisationskammer wurden keine nennenswerten Unterschiede des Ionenspektrums gefunden, ebenso bei einer Auskleidung der Innenseite der Ionisationskammer mit verschiedenen Metallen. Im Vergleich zu Ionen, erzeugt von einer radioaktiven Quelle, bilden sich durch Weichröntgenstrahlung auch weitaus mehr größere Ionen (in einem Bereich von 1,3-1,6 nm). Außerdem konnte eine Veränderung des Ionenspektrums bei Verwendung von befeuchteter Luft als Trägergas gemessen werden, sowohl bei positiven Ionen (Ausbildung eines weiteren Peaks bei 1 nm) als auch bei negativen (Anwachsen der Größe um etwa 0,1 nm).

10.2 Partikelbildung

Es hat sich gezeigt, dass in Luft unter dem Einfluss von Weichröntgenstrahlung Partikel, mit einem Durchmesser in der Größenordnung von 10 nm, gebildet werden. Der Großteil dieser Partikel ($> 90\%$) ist elektrostatisch neutral. Es konnten Betriebsbedingungen gefunden werden, bei denen nur noch eine kaum messbare Partikelbildung aufgetreten ist, nämlich durch Verwendung von Luft aus einem Membrantrockner (VarioDry FRL SF 0010, Donaldson, USA). Auch wenn diese Luft über eine Acetonoberfläche geführt wurde, konnte keine Partikelbildung gemessen werden. Wurde jedoch die trockene Luft über eine Wasseroberfläche geführt, konnte eine Partikelbildung gemessen werden, und es zeigte sich ein Zusammenhang zwischen relativer Luftfeuchtigkeit und Partikelbildung. Die gebildeten Partikel sind stabil, und die positiv geladenen Partikel sind in ihrem Größenspektrum in guter Näherung log-normalverteilt. Die Partikelbildung ist stark abhängig von der Aufenthaltsdauer im Einflussbereich der Weichröntgenstrahlung. Eine Abhängigkeit der Partikelbildung vom Material, aus dem der Charger gefertigt ist, konnte nicht gemessen werden.

Außerdem soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass die verwendeten Weichröntgenquellen vom Hersteller unter anderem für die Verwendung in der Elektronikindustrie in Reinräumen empfohlen werden.

Problem: On the IC, LCD and PDP process lines in a *cleanroom*, electrostatic charge may cause serious problem such as dust adhesion, dielectric breakdown and corrosion from ozone on peripheral equipment.

Solution: The soft X-ray method does not cause diffusion of dust particles and provides a good ion balance that allows efficient removal of electrostatic charges without overshoot. Since this method generates no ozone, the electrostatic removal process is kept clean and safe.

Zitat aus einer Informationsbroschüre des Herstellers zu den Ionizern [9] (Hervorhebung vom Autor)

Aufgrund der in dieser Arbeit festgestellten Partikelbildung sei aber von einer Verwendung dieser Geräte in Reinräumen abgeraten, solange die Ursachen für dieses Verhalten nicht besser bekannt sind.

10.3 Partikelbeladung

Die bipolare Diffusionsbeladung durch Weichröntgenstrahlung zeigte teilweise deutliche Unterschiede zu der Beladung durch eine radioaktive Quelle (^{241}Am).

Für die Messung der Beladung von monodispersen Partikeln wurden DEHS- und PSL-Aerosole verwendet, in einem Größenbereich von 20 bis 180 nm. Das gemessene Verhältnis von geladenen Partikeln durch Weichröntgenstrahlung zu geladenen Partikeln durch ^{241}Am ist in etwa proportional zum Logarithmus des Partikeldurchmessers. An der Untergrenze des gemessenen Bereiches ist dieses Verhältnis etwa 1, an der oberen Grenze 1,35 bis 1,40. Durch die Verwendung von Weichröntgenstrahlung wird also immer eine gleiche oder etwas bessere Beladung als durch eine radioaktive Quelle erzielt.

Bei einer Messung mit Ferritin-Partikeln (12 nm) wurden am Verteilungsmaximum bei der Beladung mit Weichröntgenstrahlung nur etwa halb so viele Partikel gemessen wie bei der Beladung durch ^{241}Am . Außerdem war die Verteilung durch die Beladung mit Weichröntgenstrahlung breiter und die Lage des Maximums um 1 nm in Richtung größere Partikel verschoben. Die Ursachen für diese Unterschiede sind noch ungeklärt.

Die Messung der Beladung eines polydispersen DEHS-Aerosols zeigte ein unerwartetes Ergebnis. Hier war das Verhältnis von Partikeln, beladen durch Weichröntgenstrahlung, im Vergleich zu denen, die durch eine radioaktive Quelle beladen wurden, im Bereich von 20 bis 100 nm teils deutlich kleiner als 1. Es konnte jedoch auch hier ein Anstieg der Beladungseffizienz mit der Partikelgröße durch Weichröntgenstrahlung im Vergleich zu einer radioaktiven Quelle festgestellt werden.

10.4 Ausblick

Durch die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden mehr Fragen aufgeworfen als beantwortet. Besonders beim Phänomen der Partikelbildung durch den Einfluss von Weichröntgenstrahlung ist noch vieles ungeklärt. Eine der wichtigsten Fragen, nämlich woraus die gebildeten Partikel bestehen, könnte bereits in absehbarer Zeit durch massenspektrometrische Untersuchungen geklärt werden. Es sollte außerdem versucht werden, die gebildeten Partikel für eine elektronenmikroskopische Untersuchung zu sammeln sowie wohldefinierte Bedingungen abzustecken, unter denen die Partikelbildung auftritt, und sämtliche Parameter ausfindig zu machen, von denen sie abhängt.

Auch im Bereich der Partikelbeladung sind noch genauere Untersuchungen vonnöten. Besonders der Größenbereich unter 20 nm sowie die Diskrepanz der Messergebnisse der Beladung von monodispersen und polydispersen Aerosolen bedürfen noch einer genaueren Untersuchung.

11 Abstract

This diploma thesis presents the results of the experimental investigation of the bipolar diffusion charging of aerosols by means of soft X-rays as well as the nanoparticle formation in a soft X-ray charger. Two Photoionizers (L9491, Hamamatsu Photonics, Japan) mounted on a self designed chamber made of aluminium were used to generate the X-rays. A second chamber with identical geometric dimensions containing a radioactive source (^{210}Po or ^{241}Am) was used as a radioactive charger for comparison measurements.

Experiments with monodisperse aerosols (DEHS and PSL) in the size range from 20 to 180 nm showed, that the charging efficiency of the X-ray charger is up to 35-40 % higher than the efficiency of a radioactive charger. Measurements with polydisperse aerosols reveal a result that differs from the measurements with monodisperse aerosols; a discrepancy which requires further research.

In the scope of investigation of the usability of the soft X-rays to condition the electrostatic charge on aerosol particles a substantial level of nanoparticle formation was observed. The mean diameter of the formed particles is about 10 nm and most of them (> 90 %) are electrostatically neutral. It was found that the particle formation depends on the relative humidity and the residence time of the particles in the charger. Experiments with a filtered room air, dried with a membrane-dryer to RH values below 1 % show negligible particle formation. These particle formation effects were not observed in chargers equipped with radioactive sources.

In this work electrical mobility spectra of the ions generated in the soft X-ray charger were experimentally determined. Electrical mobility spectra of ions produced by means of soft X-rays show very similar morphology to the ions generated with radioactive sources, however with the abundance in favour of the X-rays.

Discussion of the most important theories describing the bipolar diffusion charging process of aerosols, and a chapter discussing the still rather limited literature about the topic of the bipolar diffusion charging of aerosols by means of soft X-rays completes this diploma thesis.

12 Glossar

Aerosol: Eine stabile Dispersion von festen und/oder flüssigen Partikeln in einem Gas

Aerosol-Air: Bezeichnung für den Eingangs-Aerosolstrom zu einem DMA

Anzahlkonzentration: Anzahl der Partikel pro Volumseinheit

Breath-Air Filter: Filter, über den ein Druckausgleich zur umgebenden Atmosphäre hergestellt wird.

Charger: Bezeichnet in der Aerosolphysik ein Instrument zur elektrostatischen Beladung von Aerosolteilchen

Classifier: Ein differentieller Mobilitätsanalysator (DMA) mit fixer Hochspannung zur Erzeugung eines größen definierten Aerosols. Siehe auch Kapitel 6.1

closed-loop: Eine Betriebsart eines DMA, bei dem Sheath-Air und Excess-Air einen geschlossenen Kreislauf bilden, siehe auch Kapitel 6.1

Collison-Zerstäuber: Ein Gerät zur Erzeugung von Aerosolen, siehe Kapitel 6.6

CPC: Kondensationspartikelzähler: ein Gerät zur Messung der Anzahlkonzentration eines Aerosols, siehe Kapitel 6.2

Diffusionstrockner: Eine Vorrichtung zur Trocknung von Aerosolen, siehe Kapitel 6.7

DMA: Differentieller Mobilitätsanalysator, siehe Kapitel 6.1

EAD: Elektrischer Aerosoldetektor, siehe Kapitel 6.4

Elektrospray: Ein Gerät zur Erzeugung von Nanoaerosolen, siehe Kapitel 6.8

ESP: Elektrostatischer Abscheider: ein Gerät zur Abscheidung von elektrisch geladenen Partikeln, siehe Kapitel 6.5

Excess-Air: Bezeichnung für die Abluft eines DMA

FCE: Faraday-Cup-Elektrometer, ein elektrischer Partikeldetektor, siehe Kapitel 6.3

freie Weglänge: Der Weg, den ein Partikel in einem Medium, zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen mit Molekülen des Mediums zurücklegt

Ionizer: In dieser Arbeit werden die verwendeten Weichröntgen-Geräte als Ionizer bezeichnet (Hamamatsu PhotoIonizer L9491)

Ladungsverteilung: Statistische Verteilung, welche aussagt, welcher prozentuale Anteil der Partikel mit einem wievielfachen der Elementarladung geladen ist

Längenkonzentration: Summe der Durchmesser der Partikel pro Volumseinheit

Massenkonzentration: Summe der Masse der Partikel pro Volumseinheit

Mobilitätsfraktion: Menge der Partikel eines Aerosols mit einer bestimmten elektrostatischen Mobilität

monodisperses Aerosol: Aerosol, bei dem alle Partikel die gleiche Größe haben

Nanoaerosol: Aerosol bestehend aus Nanopartikeln

Nanopartikel: Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm

Oberflächenkonzentration: Summe der Oberflächen der Partikel pro Volumseinheit

open-loop: Eine Betriebsart eines DMA, bei dem Sheath-Air und Excess-Air keinen geschlossenen Kreislauf bilden, siehe auch Kapitel 6.1

polydisperses Aerosol: Aerosol, bei dem die Partikel verschiedene Größe haben

Rotameter: Ein Instrument zur Messung des Volumsflusses von Gasen oder Flüssigkeiten

Sample-Air: Bezeichnung für den Luftstrom des klassifizierten Aerosols nach einem DMA

Sedimentation: Das Absinken von Schwebeteilchen aufgrund der Schwerkraft

Setup: In dieser Arbeit wird der experimentelle Aufbau umgangssprachlich als Setup bezeichnet

Sheath-Air: Bezeichnung für die Reinluft eines DMA

Volumenkonzentration: Summe der Volumina der Partikel pro Volumseinheit

Weichröntgen-Charger: Charger, zur elektrostatischen Beladung von Aerosolteilchen Weichröntgenstrahlung verwendet

Weichröntgenstrahlung oder weiche Röntgenstrahlung: Strahlung im langwelligen Bereich des Röntgenspektrums

X-ray: Englischsprachige Bezeichnung der Röntgenstrahlen

Literaturverzeichnis

- [1] M. Adachi, Y. Kousaka, and K. Okuyama. Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 16(2):109 – 123, 1985.
- [2] Günter Allmaier, Anne Maißer, Christian Laschober, Paul Messner, and Władysław W. Szymanski. Electrostatic characterization and manipulation of nanoparticles and viruses – parallel differential mobility analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, *accepted for publication*, 2010.
- [3] G. Bacher, W.W. Szymanski, S.L. Kaufman, P. Zöllner, D. Blaas, and G. Allmaier. Charge-reduced nano electrospray ionization combined with differential mobility analysis of peptides, proteins, glycoproteins, noncovalent protein complexes and viruses. *Journal of Mass Spectrometry*, 36(9):1038–1052, 2001.
- [4] E. Cunningham. On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 83(563):357 – 365, 1910.
- [5] S. W. Davison and J. W. Gentry. Differences in diffusion charging of dielectric and conducting ultrafine aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 4(2):157–163, 1985.
- [6] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [7] N. A. Fuchs. On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Geofisica Pura e Applicata*, 56:185–193, September 1963.

- [8] Ross Gunn and R. H. Woessner. Measurements of the systematic electrification of aerosols. *Journal of Colloid Science*, 11(3):254 – 259, 1956.
- [9] Electron Tube Division Hamamatsu Photonics K.K. PhotoIonizer; Advanced Electrostatic Remover. Informationsbroschüre, 06 2006.
- [10] Bangwoo Han, Neelakshi Hudda, Zhi Ning, Hak-Joon Kim, Yong-Jin Kim, and Constantinos Sioutas. A novel bipolar charger for submicron aerosol particles using carbon fiber ionizers. *Journal of Aerosol Science*, 40(4):285 – 294, 2009.
- [11] Bangwoo Han, Manabu Shimada, Mansoo Choi, and Kikuo Okuyama. Unipolar charging of nanosized aerosol particles using soft X-ray photoionization. *Aerosol Science and Technology*, 37(4):330–341, 2003.
- [12] Bangwoo Han, Manabu Shimada, Kikuo Okuyama, and Mansoo Choi. Classification of monodisperse aerosol particles using an adjustable soft X-ray charger. *Powder Technology*, 135-136:336 – 344, 2003. Electrostatic Phenomena in Particulate Processes.
- [13] A. Hernandez-Sierra, F. J. Alguacil, and M. Alonso. Unipolar charging of nanometer aerosol particles in a corona ionizer. *Journal of Aerosol Science*, 34(6):733 – 745, 2003.
- [14] William A. Hoppel and Glendon M. Frick. Ion—aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment. *Aerosol Science and Technology*, 5(1):1–21, 1986.
- [15] A. Hussin, H. G. Scheibel, K. H. Becker, and J. Porstendörfer. Bipolar diffusion charging of aerosol particles—I: experimental results within the diameter range 4–30 nm. *Journal of Aerosol Science*, 14(5):671 – 677, 1983.
- [16] Masashi Imanaka, Shigeo Tomita, Suguru Kanda, Mitsuteru Fujieda, Kimikazu Sasa, Jens Olaf Pepke Pedersen, and Hiroshi Kudo. Nanoparticle formation in H₂O/N₂ and H₂O/Ar mixtures under irradiation by 20 MeV protons and positive corona discharge. *Journal of Aerosol Science*, 41(5):468 – 474, 2010.
- [17] Peter Kallinger, Gerhard Steiner, and Wladyslaw W. Szymanski. Nanoparticle formation and scavenging in scaled modeled atmosphere. Manuscript in preparation for Langmuir.

- [18] D. Keefe, P. J. Nolan, and T. A. Rich. Charge equilibrium in aerosols according to the boltzmann law. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences*, 60:27–45, 1959.
- [19] E.H. Kennard. *Kinetic theory of gases*. McGraw-Hill New York, 1938.
- [20] Astrid Kiendler-Scharr, Jurgen Wildt, Miikka Dal Maso, Thorsten Hohaus, Einhard Kleist, Thomas F. Mentel, Ralf Tillmann, Ricarda Uerlings, Uli Schurr, and Andreas Wahner. New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions. *Nature*, 461(7262):381–384, Sep 2009.
- [21] W. D. Kilpatrick. An experimental mass-mobility relation for ions in air at atmospheric pressure. In *Proc. Annu. Conf. Mass. Spectrosc. 19th*, pages 320–325, 1971.
- [22] S. Kimoto, K. Mizota, M. Kanamaru, H. Okuda, D. Okuda, and M. Adachi. Aerosol charge neutralization by a mixing-type bipolar charger using corona discharge at high pressure. *Aerosol Science and Technology*, 43(9):872–880, 2009.
- [23] M. Knudsen and S. Weber. Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln. *Annalen der Physik*, 341(15):981–994, 1911.
- [24] E.O. Knutson and K.T. Whitby. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6(6):443 – 451, 1975.
- [25] S.B. Kwon, H. Sakurai, T. Seto, and Y.J. Kim. Charge neutralization of submicron aerosols using surface-discharge microplasma. *Journal of Aerosol Science*, 37(4):483 – 499, 2006.
- [26] Hye Moon Lee, Chan Soo Kim, Manabu Shimada, and Kikuo Okuyama. Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft X-ray charger. *Journal of Aerosol Science*, 36(7):813 – 829, 2005.
- [27] Lin Li, Da-Ren Chen, and Perng-Jy Tsai. Use of an electrical aerosol detector (EAD) for nanoparticle size distribution measurement. *Journal of Nanoparticle Research*, 11:111–120, 2009. 10.1007/s11051-008-9418-8.

- [28] Benjamin Y. H. Liu and David Y. H. Pui. A submicron aerosol standard and the primary, absolute calibration of the condensation nuclei counter. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(1):155 – 171, 1974.
- [29] K.R. May. The collision nebulizer: Description, performance and application. *Journal of Aerosol Science*, 4(3):235 – 238, IN1, 239–243, 1973.
- [30] G. L. Natanson. On the theory of the charging of amicroscopic aerosol particles as a result of capture of gas ions. *J. Techn. Physics (Russian)*, 30:573, 1960.
- [31] C. Pantano, A.M. Gañán-Calvo, and A. Barrero. Zeroth-order, electrohydrostatic solution for electrospraying in cone-jet mode. *Journal of Aerosol Science*, 25(6):1065 – 1077, 1994.
- [32] Chaolong Qi, Da-Ren Chen, and Paul Greenberg. Performance study of a unipolar aerosol mini-charger for a personal nanoparticle sizer. *Journal of Aerosol Science*, 39(5):450 – 459, 2008.
- [33] Chaolong Qi, Da-Ren Chen, and David Y.H. Pui. Experimental study of a new corona-based unipolar aerosol charger. *Journal of Aerosol Science*, 38(7):775 – 792, 2007.
- [34] G. P. Reischl, J. M. Mäkelä, R. Karch, and J. Nécid. Bipolar charging of ultrafine particles in the size range below 10 nm. *Journal of Aerosol Science*, 27(6):931 – 949, 1996. Fuchs Memorial Issue.
- [35] G. P. Reischl, J. M. Mäkelä, and J. Nécid. Performance of vienna type differential mobility analyzer at 1.2-20 nanometer. *Aerosol Science and Technology*, 27(6):651–672, 1997.
- [36] G. P. Reischl, H. G. Scheibel, and J. Porstendörfer. The bipolar charging of aerosols: Experimental results in the size range below 20-nm particle diameter. *Journal of Colloid and Interface Science*, 91(1):272 – 275, 1983.
- [37] Parker C. Reist. *Aerosol Science and Technology*. McGraw-Hill, Inc., 1993.
- [38] Mihail C. Roco, R.S. Williams, and P. Alivisatos, editors. *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report - Vision for Nanotechnology in the Next Decade*. Kluwer Academic Publishers, 2000.

- [39] Manabu Shimada, Bangwoo Han, Kikuo Okuyama, and Yoshio Otani. Bipolar charging of aerosol nanoparticles by a soft X-ray photoionizer. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(8):786–793, 2002.
- [40] G. Steiner, M. Attoui, D. Wimmer, and G. P. Reischl. A medium flow, high-resolution vienna DMA running in recirculating mode. *Aerosol Science and Technology*, 44(4):308 – 315, 2010.
- [41] Y. G. Stommel and U. Riebel. A new corona discharge-based aerosol charger for submicron particles with low initial charge. *Journal of Aerosol Science*, 35(9):1051 – 1069, 2004.
- [42] Wladyslaw W. Szymanski and Günter Allmaier. Nanopartikel und Nanoaerosole – Messmethoden. In *Nano – Chancen und Risiken aktueller Technologien*. Springer-Verlag/Wien, 2007.
- [43] A. Wiedensohler. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*, 19(3):387 – 389, 1988.
- [44] A. Wiedensohler and H. J. Fissan. Bipolar charge distributions of aerosol particles in high-purity argon and nitrogen. *Aerosol Science and Technology*, 14(3):358–364, 1991.
- [45] A. Wiedensohler, E. Lütke-meier, M. Feldpausch, and C. Helsper. Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions. *Journal of Aerosol Science*, 17(3):413 – 416, 1986.
- [46] P. G. Wright. On the discontinuity involved in diffusion across an interface. *Discussions of the Faraday Society*, 30:100–112, 1960.
- [47] Ki Myoung Yun, Sin Young Lee, Ferry Iskandar, Kikuo Okuyama, and Naoko Tajima. Effect of X-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft X-ray photoionization charger. *Advanced Powder Technology*, 20(6):529 – 536, 2009.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Ladungsbilanz eines monodispersen Aerosols, wobei hier J^\pm die Ströme der Partikel darstellen, die ihren Ladungszustand ändern. J_{-2}^+ ist also die Anzahl der -2 -fach geladenen Partikel, die in einer Zeiteinheit ein positives Ion aufnehmen und daher zu einem -1 -fach geladenen Partikel werden.	16
3.2	Vergleich der Ladungswahrscheinlichkeiten nach Boltzmann, Fuchs, sowie Hoppel und Frick (Quelle: P. C. Reist, Aerosol Science and Technology [37])	24
4.1	Schematische Darstellung der von Shimada <i>et al.</i> (2002) verwendeten Ionisationskammern mit Weichröntgenquelle (oben) und radioaktiver Quelle (unten) (Quelle: Shimada <i>et al.</i> 2002)	27
4.2	Elektrostatisches Mobilitätsspektrum der generierten Ionen mit gefilterter Raumluft als Trägergas (Quelle: Shimada <i>et al.</i> 2002)	27
4.3	Messung der geladenen Fraktion von monodispersen Silberpartikeln verschiedener Größen (Quelle: Shimada <i>et al.</i> 2002)	28
4.4	Gemessene Partikelkonzentration bei verschiedenen Partikelgrößen und Aufenthaltszeiten in der Ionisationskammer (Quelle: Shimada <i>et al.</i> 2002)	29
4.5	Schematische Darstellung der verwendeten Ionisationskammer von Yun <i>et al.</i> (Quelle: Yun <i>et al.</i> 2009)	30
4.6	Elektrostatisches Mobilitätsspektrum der Ionen bei 9,5 kV Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Flussraten (Quelle: Yun <i>et al.</i> 2009)	31
4.7	Partikelbildung als Funktion der Flussrate beim 50 mm langen Charger (Quelle: Yun <i>et al.</i> 2009)	31
4.8	Messergebnis der geladenen Fraktion bei verschiedenen Partikeldurchmessern (Quelle: Yun <i>et al.</i> 2009)	32

4.9	Messung eines Größenspektrums eines polydispersen Aerosols mit verschiedenen Chargern (Quelle: Yun <i>et al.</i> 2009)	32
5.1	Skizze der Ionisationskammer mit den beiden Ionizern	34
5.2	Längsschnitt der Ionisationskammer	35
5.3	Querschnitt der Ionisationskammer	35
5.4	Geöffnete Ionisationskammer (rechts hinten) sowie Deckplatte mit montierten Photoionizern (links vorne)	36
5.5	Weichröntgen-Charger mit aufgesetzter Deckplatte	36
5.6	Weichröntgen-Charger (rechts) und baugleicher radioaktiver Charger (links) im Betrieb mit nachgeschaltetem 3-Weg Magnetventil (vorne)	37
6.1	Schematischer Aufbau eines DMA	40
6.2	Schematischer Aufbau des CPC 3025 von TSI (Quelle: TSI Incorporated)	42
6.3	Schematischer Aufbau des EAD 3070A von TSI (Quelle: TSI Incorporated)	44
6.4	Schematischer Aufbau eines Collison-Zerstäubers (Quelle: TSI Incorporated)	45
6.5	Schematische Darstellung eines Elektrosprays	46
7.1	Schema des experimentellen Setup zur Messung des Mobilitätsspektrum der generierten Ionen	48
7.2	Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers bei verschiedenen Flussraten	49
7.3	Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers bei verschiedenen Betriebsmoden sowie eines ^{210}Po lonium und $^{241}\text{Americium}$ Chargers	51
7.4	Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers in beiden Flussrichtungen	52
7.5	Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers bei verschiedenen Metalleinlagen	54
7.6	Positives und negatives Mobilitätsspektrum der Ionen des Weichröntgen-Chargers, unbefeuchtet und befeuchtet	55
8.1	Setup zur Messung der gebildeten Partikel im Weichröntgen-Charger	57

8.2	Setup zur qualitativen Darstellung des Zusammenhangs zwischen relativer Luftfeuchtigkeit und Partikelbildung	59
8.3	Qualitativer Zusammenhang zwischen relativer Luftfeuchtigkeit und Partikelbildung	60
8.4	Partikelbildung bei sauberer, trockener Luft aus dem Membrantrockner; Ionizer eingeschaltet bei $t = 300$ s	61
8.5	Setup zur Messung des mittleren Durchmessers der gebildeten Partikel	62
8.6	Schematische Darstellung des Setup zur Messung der geladenen Fraktion der im Weichröntgen-Charger gebildeten Partikel	63
8.7	Schematisches Setup zur Messung der Partikelbildung im Charger in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit und dem Luftfluss durch den Charger	65
8.8	Rohdaten eines Versuchs zur Messung von Partikelkonzentration und mittleren Durchmesser D_p^* der gebildeten Partikel bei unterschiedlicher Flussrate und Feuchte	66
8.9	Konzentration und D_p^* der gebildeten Partikel bei unterschiedlicher Flussrate	66
8.10	Setup zur Messung des elektrostatischen Mobilitätsspektrums der im Weichröntgen-Charger gebildeten Partikel	67
8.11	Typische Mobilitätsspektren der im Weichröntgen-Charger gebildeten Partikel	68
8.12	Setup zur Messung des elektrostatischen Mobilitätsspektrums der gebildeten Partikel in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit im Charger	70
8.13	Elektrostatische Mobilitätsspektren der im Weichröntgen-Charger gebildeten positiv geladenen Partikel bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit und Flussrate durch den Charger	70
8.14	Setup zur Messung der Partikelbildung in Luft mit Acetondampf unter Weichröntgenstrahlung	71
8.15	Elektrostatische Mobilitätsspektren der gebildeten Partikel bei Verwendung von trockener Luft, mit Wasser befeuchteter Luft und mit Aceton befeuchteter Luft	72
8.16	Elektrostatische Mobilitätsspektren der gebildeten Partikel bei leerem und mit Aceton gefülltem Befeuchter	73
8.17	Setup zur Untersuchung der Materialabhängigkeit der Partikelbildung	74

8.18	Zeitliche Änderung der Partikelbildung nach dem Einschalten der Ionizer	75
8.19	Verhalten der Partikelbildung etwa 13 Stunden nach dem Einschalten der Ionizer	75
8.20	Materialabhängigkeit der Partikelbildung	76
9.1	Schematische Darstellung des Querschnitts des Chargers mit der eingelegten ^{241}Am -Probe	77
9.2	Setup zur Messung der Partikelbeladung von monodispersen Aerosolen durch den Weichröntgen-Charger im Vergleich mit einem ^{241}Am -Charger	79
9.3	Messergebnis bei Verwendung von 100 nm PSL	81
9.4	Messergebnis bei Verwendung von 60 nm PSL	81
9.5	Messergebnis mit DEHS; 1013V Classifier-Spannung (174 nm)	82
9.6	Messergebnis mit DEHS; 524V Classifier-Spannung (120 nm)	82
9.7	Messergebnis mit DEHS; 128V Classifier-Spannung (57 nm)	83
9.8	Messergebnis mit DEHS; 50V Classifier-Spannung (34 nm)	83
9.9	Messergebnis mit DEHS; 25V Classifier-Spannung (24 nm)	84
9.10	Vergleich der gemessenen maximalen Partikelkonzentrationen	85
9.11	Vergleich der Flächen unter den Maximalkurven. Die Fehlerbalken für den Durchmesser stellen die berücksichtigte Breite zur Berechnung der Flächen dar.	85
9.12	Setup zur Messung der Partikelbeladung mit dem NDMA	86
9.13	Ergebnisse der Messungen mit dem PDMA	87
9.14	Setup zur Messung der Partikelbeladung eines polydispersen Aerosols	88
9.15	Messergebnis der Partikelbeladung eines polydispersen DEHS Aerosols	89
9.16	Vergleich der gemessenen Partikelkonzentrationen in jedem Größenkanal, normiert auf die Messwerte mit dem ^{241}Am -Charger. Die Messwerte von Partikeln < 20 nm wurden aufgrund der dort niedrigen Konzentrationen aus der Betrachtung ausgeschlossen.	90

Tabellenverzeichnis

3.1	Approximationskoeffizienten $a_i(N)$	23
7.1	Elektrostatistischer Mobilitätsdurchmesser von $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ Ionen unter Verwendung der Kilpatrick-Relation [21]	53
8.1	Partikelbildung in gefilterter Raumluft durch den Einfluss von Weichröntgenstrahlung	58
8.2	Typisches Messergebnis zur Abschätzung des mittleren Durchmessers	62
8.3	Messung der geladenen Fraktion der gebildeten Partikel	63

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Peter Kallinger
Geburtsdatum: 30. Mai 1983
Geburtsort: Wien
Staatsbürgerschaft: Österreich

Schulbildung:

seit Oktober 2003
1997 - 2002
1993 - 1997
1989 - 1993

Diplomstudium Physik an der Universität Wien
HTBLuVA Mödling, Höhere Abteilung für Holztechnik,
Abschluss mit Matura mit ausgezeichnetem Erfolg
private Hauptschule St. Marien, 1060 Wien
private Volksschule St. Marien, 1060 Wien

Berufliche Tätigkeit:

seit Feb. 2010
Okt. 2009 - Aug. 2010
Okt. 2008 - Juni 2009
Apr. 2005 - Mai 2008
Jul. - Aug. 2004
Jan. - Aug. 2003
Aug. 1999 und Jul. 2000

Referent an der Universität Wien
Tutor für das physikalische Praktikum für Biologen an der
Universität Wien
Nachhilfelehrkraft für Physik, Mathematik und Statik bei
der Bildungsmanagement GmbH (Lernquadrat)
Teilzeitangestellter als EDV-Administrator und Bürokraft
beim Verein Österreichische Jugend CGDR
Zusteller bei der Öst. Post AG
Ableistung des Präsenzdienstes
Ferialpraktikant bei der Tischlerei Innenausbau Theo
Müller

Publikationen:

P. Kallinger, G. Steiner and W. W. Szymanski. Humidity driven particle formation in a soft X-ray charger. *International Aerosol Conference 2010, Helsinki, Finland.*
P. Kallinger und T. Longin. Holz im Windmühlenbau am Beispiel der Retzer Windmühle. *Diplomarbeit im Rahmen der Matura an der HTBLuVA Mödling, 2002.*

Besondere Kenntnisse:

Fremdsprache: Englisch
Führerschein: A, B
EDV: Linux, Windows, Officeanwendungen, Python, C/C++,
php, MySQL, html, css, LaTeX, LabView, AutoCAD

Wien, im Oktober 2010